

Organische Chemie

**ZUM MECHANISMUS DER THERMOLYSE
SYMMETRISCHER UND UNSYMMETRISCHER
AZOVERBINDUNGEN**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Alfred Lang
aus Hornberg

1979

Organische Chemie

**ZUM MECHANISMUS DER THERMOLYSE
SYMMETRISCHER UND UNSYMMETRISCHER
AZOVERBINDUNGEN**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**



**vorgelegt von
Alfred Lang
aus Hornberg**

1979

Dekan : Prof. Dr. H. Rimpler
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. C. Rüchardt
Referent : Prof. Dr. C. Rüchardt
Korreferent : Doz. Dr. K. Friedrich

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses:



Die vorliegende Arbeit beinhaltet die Ergebnisse der
Diplom- und Doktorarbeit.

Die Geschwindigkeitskonstanten und die Produkte des
thermischen Zerfalls von 2,2'-Dicyan- und 2,2'-Diphe-
nyl-2,2'-azobutan wurden in der Diplomarbeit bestimmt.

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543108_0005

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. C. Rüchardt

im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg
in der Zeit von September 1974 bis April 1979 durch-
geführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für
sein mir stets entgegengebrachtes Interesse, seine
vielseitige Unterstützung, seine mannigfachen Anre-
gungen und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für
die gute Zusammenarbeit; insbesondere danke ich
Frl. I. Berger für ihre wertvolle Hilfe bei der
Durchführung der praktischen Arbeit sowie Herrn
W. Glampe für die Anfertigung vieler Zeichnungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Langhals
für die Aufnahme der CIDNP-Spektren und für die kri-
tische Durchsicht des Manuskriptes und die damit ver-
bundenen Diskussionen.

Weiterhin danke ich all denen, die zum Gelingen die-
ser Arbeit beigetragen haben.

Hier strotzt die Backe voller Saft,
da hängt die Hand, gefüllt mit Kraft.
Die Kraft infolge der Erregung,
verwandelt sich in Schwingbewegung.
Bewegung, die in schnellem Blitze
zur Backe eilt, wird hier zur Hitze.
Ohrfeige heißt man diese Handlung,
der Forscher nennt es Kraftverwandlung.

Wilhelm Busch.

1.	ÜBERSICHT UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1.	Der Mechanismus des Zerfalls	2
1.1.1.	Der unimolekulare homolytische Zerfall	2
1.1.2.	Der induzierte Zerfall	4
1.2.	Die Geometrie des Übergangszustandes	5
1.3.	Der Käfigeffekt und Radikalpaar-Modelle	7
1.3.1.	Das Käfigmodell des Radikalpaars	7
1.3.2.	Das Diffusionsmodell des Radikalpaars	9
1.4.	Kriterien zur Untersuchung des Zerfallsmechanismus	13
1.4.1.	Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP)	13
1.4.1.1.	Das Phänomen der Kernpolarisation	13
1.4.1.2.	CIDNP-Entdeckung und erste Interpretation	17
1.4.1.3.	Die Radikalpaar-Theorie	19
1.4.1.4.	Zeitabhängigkeit der Kernpolarisation	31
1.4.1.5.	Das Problem paralleler Radikal- und nichtradika- lischer Reaktionsmechanismen	38
1.4.1.6.	Hinweise auf intermediäre Diazenylradikale	39

II

1.4.2.	Isomerisierung und Racemisierung im Zuge der Thermolyse oder Photolyse	51
1.4.3.	Der Viskositätstest	64
1.4.4.	Das Aktivierungsvolumen	81
1.4.4.1.	Bestimmung des Aktivierungsvolumens durch Variation des äußeren Drucks	81
1.4.4.2.	Bestimmung des Aktivierungsvolumens mit Hilfe des inneren Lösungsmitteldrucks	104
1.4.5.	Kinetische Untersuchungsmethoden	107
1.4.5.1.	Das Ramsperger-Kriterium	107
1.4.5.2.	d-Substituenteneffekte	112
1.4.5.3.	Sterische Effekte auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit	119
1.4.5.4.	Kinetische Isotopeneffekte	139
1.5.	Problemstellung	146
2.	Synthesen und Syntheseversuche	147
2.1.	Synthese der Ausgangssubstanzen	147
2.1.1.	Synthese der Amine	147
2.1.2.	Synthese der Monoalkylhydrazine	148
2.1.2.1.	Direkte Alkylierung von Hydrazin	150
2.1.2.2.	N-Aminierung mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure	152
2.1.2.3.	Harnstoff-Methode	153
2.1.2.4.	Sydnon-Methode	156
2.1.2.5.	Hydrolytische Spaltung von Hydrazonen	160
2.1.2.6.	Vergleich der Methoden	161

III

2.1.3.	Synthese der Ketazine und Hydrazone	162
2.2.	Synthese der Azoverbindungen	165
2.2.1.	Darstellungsmethoden	165
2.2.2.	Phenylazo-2-methylpropandinitril	167
2.2.3.	2,2'-Diphenyl-2,2'-azobutan	168
2.2.4.	Azonitrile	169
2.2.5.	Chlorazoalkane	172
2.2.6.	α, α' -Dialkyl- und $\alpha, (\alpha')$ -(Di)Methoxyazoalkane	174
2.2.7.	Versuche zur Darstellung von Triphenylmethyl-azoalkanen	176
2.3.	Synthese der Vergleichssubstanzen	178
2.3.1.	1-Adamantanol	179
2.3.2.	Olefine	179
2.3.3.	Gesättigte Nitrile	180
2.3.4.	Kohlenwasserstoffe	180
2.3.5.	2-Methoxybutan	180
2.4.	Charakterisierung der Azoverbindungen durch physikalisch-chemische Methoden	181
2.4.1.	IR-Spektren	181
2.4.2.	^1H -NMR-Spektren	182
2.4.3.	UV-Spektren	183
2.4.4.	Massenspektren	186

3.	Durchführung der Messungen und Meßergebnisse	190
3.1.	UV-spektroskopische Bestimmung der Zerfalls- konstanten	190
3.1.1.	Theoretische Grundlagen der UV-Kinetik	190
3.1.2.	Durchführung der UV-Messungen	193
3.1.2.1.	Direkte Methode	193
3.1.2.2.	Ampullen Methode	193
3.1.3.	Meßergebnisse	194
3.2.	Kinetische Messungen durch Verfolgung der Radikalbildungsgeschwindigkeit	198
3.2.1.	Theoretische Grundlagen der Radikalabfangkinetik	198
3.2.2.	Durchführung und Ergebnisse der Radikalabfang- kinetik	199
3.3.	Viskositätsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit	201
3.4.	Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit	206
3.5.	Produktanalysen	208
3.6.	¹ H-CIDNP-Spektren	211
4.	Diskussion und Interpretation der erhaltenen Ergebnisse	226
4.1.	Der Zerfall der Phenylazoalkane	226
4.1.1.	Der Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils	226
4.1.1.1.	Nachweis des radikalischen Zerfalls	226
4.1.1.2.	Der Zerfallsmechanismus	236

4.1.2.	Der Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanbutans	243
4.1.2.1.	Nachweis des radikalischen Zerfalls	243
4.1.2.2.	Der Zerfallsmechanismus	244
4.2.	Der Zerfall der symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane	247
4.2.1.	Nachweis des radikalischen Zerfalls	247
4.2.2.	Der Zerfallsmechanismus	251
4.2.3.	Der α -Substituenteneffekt	253
4.2.4.	Der γ -Alkylsubstituenteneffekt	260
4.3.	Der Zerfall der unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane	261
4.3.1.	Nachweis des radikalischen Zerfalls	261
4.3.2.	Der Zerfallsmechanismus	264
4.4.	Der Zerfall des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans	275
4.4.1.	Nachweis des radikalischen Zerfalls	275
4.4.2.	Der Zerfallsmechanismus	275
4.5.	Der Zerfall des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans	279
4.5.1.	Nachweis des radikalischen Zerfalls	279
4.5.2.	Der Zerfallsmechanismus	280
5.	Zusammenfassung	284

B E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1.	DARSTELLUNG DER AZOVERBINDUNGEN	290
1.1.	Darstellung der Alkohole	290
1.2.	Darstellung der Acetat- und Formamide	292
1.3.	Darstellung der Amine bzw. Aminhydrochloride	294
1.4.	Darstellung der N-Nitroso-N-alkylglycine	297
1.5.	Darstellung der Sydnone	300
1.6.	Darstellung der Ketazine	302
1.7.	Darstellung der Hydrazine	304
1.8.	Darstellung der Hydrazone	316
1.9.	Darstellung der Chlorazoverbindungen	323
1.10.	Darstellung der Azoverbindungen	326
2.	Kinetische Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter	352
2.1.	Reinigung von Ethylbenzol	352
2.2.	Meßergebnisse	352
3.	Kinetische Messungen nach der Radikalabfang-Methode	366

VII

3.1.	Darstellung des 2-Phenyl-bis-biphenylenallyls (Koelsch-Radikal)	366
3.2.	Beständigkeit des Koelsch-Radikals	369
3.3.	Durchführung der Radikalabfang-Kinetiken	369
3.4.	Meßergebnisse des Radikalabfangs mit dem Koelsch- Radikal	371
4.	Kinetische Messungen zur Viskositätsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	371
4.1.	Reinigung der Lösungsmittel	371
4.2.	Meßergebnisse	372
5.	Kinetische Messungen zur Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	384
6.	Durchführung der Produktanalysen	386
6.1.	Darstellung der Vergleichssubstanzen	386
6.2.	Allgemeine Arbeitsweise	395
6.3.	Meßergebnisse	396
7.	Anhang	404
8.	Literaturverzeichnis	406

A. THEORETISCHER TEIL

1. ÜBERSICHT UND PROBLEMSTELLUNG

Eingeleitet durch die Entwicklung neuer Synthesemethoden¹⁾ rückten Ende der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts Azoverbindungen als Quelle freier Radikale wieder in den Blickpunkt des Interesses. Besonders Azoalkane mit tert.-Alkylgruppen erwiesen sich als nützliche Modelle für die Synthese gespannter Ringsysteme²⁾, zur Untersuchung der Orbitalsymmetrie³⁾ und der Spinkorrelationseffekte⁴⁻⁷⁾ und zum Test der unimolekularen Reaktionstheorie⁸⁾, da sie nicht die bekannte Azo-Hydrazon-Tautomerie⁹⁻¹⁹⁾ sekundärer (1) und primärer Azoalkane eingehen.



Auch die nun schon über 50 Jahre²⁰⁾ dauernde Diskussion mechanistischer Probleme, wie die Frage des synchronen oder nicht-synchronen Zerfalls der Azoverbindungen bei ihrer Thermolyse oder Photolyse, wurde durch die Anwendung neuer Untersuchungsmethoden wieder belebt. Diese Untersuchungen schließen die CIDNP-Beobachtungen von Diazenyl-Radikalen, den Einfluß des Drucks, der Lösungsmittelviskosität und der Struktur auf die Zerfallsgeschwindigkeiten, die Racemisierung chiraler Azoverbindungen, den Abfang von Diazenyl-Radikalen, kinetische Isotopeneffekte und thermodynamische Betrachtungen ein und werden unter 1.4. ausführlich beschrieben.

1.1. Der Mechanismus des Zerfalls

1.1.1. Der unimolekulare homolytische Zerfall

Bei den Azoverbindungen sind der homolytische²¹⁻³⁴⁾ und der heterolytische Zerfall³⁵⁻⁴¹⁾ bekannt. Beim homolytischen Zerfall können die entstehenden Radikale in einem einstufigen oder einem zweistufigen Mechanismus gebildet werden.

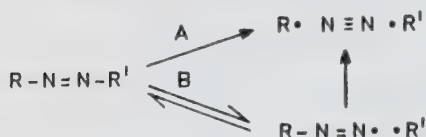


Abb. 1 Zerfallsschema der Azoverbindungen

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des einstufigen Zerfalls wird durch synchrone Spaltung der beiden C-N-Bindungen Stickstoff freigesetzt (Weg A). Beim zweistufigen Zerfall erfolgt zunächst durch (reversible) Spaltung einer C-N-Bindung die Bildung eines Diazenyl-Radikals, aus dem im zweiten Schritt Stickstoff abgespalten wird (Weg B).

Da beide Mechanismen Extreme darstellen, ist es nicht überraschend, daß zwischen zweistufig und synchron verlaufender Fragmentierung keine scharfen Grenzen, sondern kontinuierliche Übergänge bestehen, d. h., sowohl die R-N- als auch die R'-N-Bindung werden im Übergangszustand der Homolyse gedehnt, aber nicht in gleichem Umfang (2)^{24,26,31,42-46)}.



Welcher der beschriebenen Mechanismen für eine bestimmte Azoverbindung in Frage kommt, hängt von der Struktur der Reste R und R' ab. Aufgrund der heute vorliegenden Erkenntnisse kann verallgemeinert formuliert werden, daß symmetrische Azoverbindungen⁴⁷⁾ (symmetrisch substituierte, $R=R'$), bei deren Homolyse Radikale mit hoher Bildungstendenz entstehen, synchron unter symmetrischer Spaltung beider C-N-Bindungen zerfallen, während unsymmetrische Azoverbindungen⁴⁷⁾ (unsymmetrisch substituierte, $R \neq R'$), und solche, bei deren Thermolyse sehr energiereiche Radikale entstehen, im Grenzfall zweistufig zerfallen^{29-32,46)}.

Da die noch zu beschreibenden Untersuchungsmethoden des Initiatorzerfalls (1.4.) oft anhand von Perestern getestet wurden, soll an dieser Stelle noch kurz auf den homolytischen Peresterzerfall^{21,28,29,48-53)} eingegangen werden.

Sieht man vom induzierten Zerfall und vom Zerfall unter Nachbargruppenbeteiligung ab, so können die entstehenden Radikale analog dem Zerfall von Azoverbindungen in einem einstufigen oder zweistufigen Mechanismus gebildet werden.

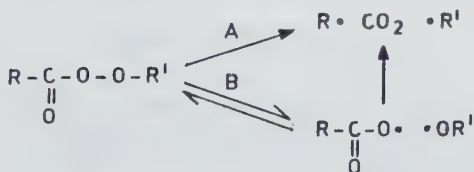
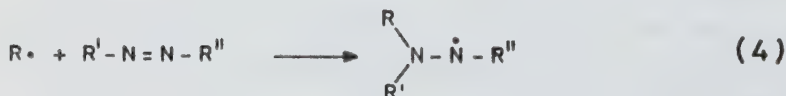


Abb. 2 Zerfallsschema der Perester

Beim einstufigen Zerfall erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt synchron mit der Spaltung der Peroxidbindung die Decarboxylierung (Weg A), während beim zweistufigen Zerfall zunächst (reversibel) die Peroxidbindung gespalten wird und erst im zweiten Schritt durch β -Spaltung die Decarboxylierung erfolgt (Weg B).

1.1.2. Der induzierte Zerfall

Untersuchungen des Zerfallsmechanismus von Azoalkanen können besonders in der Gasphase durch induzierte Kettenreaktionen beeinträchtigt werden. Neben der Abstraktion von zur N=N-Bindung α -ständigen Wasserstoff-Atomen (3) wurde auch die Addition von Radikalen an die N=N-Bindung (4) oder an eine im Alkylrest vorhandene C=C-Bindung (5) nachgewiesen^{31,54-64}. Ein



induzierter Zerfall in Lösung kann an einer Verringerung der Zerfallsgeschwindigkeit bei Verdünnung der Lösung oder bei Zusatz von Radikalfängern erkannt werden.

1.2. Die Geometrie des Übergangszustandes

Radikalbildungsreaktionen lassen sich nach der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate klassifizieren^{21-23,29)}. Für thermoneutrale oder endotherme Radikalbildungsreaktionen, die über einen Übergangszustand mit Energiemaximum verlaufen, wie z. B. der Azoalkanzerfall, fordert das HAMMOND-Prinzip⁶⁵⁾ einen spät auf der Reaktionskoordinate liegenden Übergangszustand^{21-23,29-33,66-70)}.

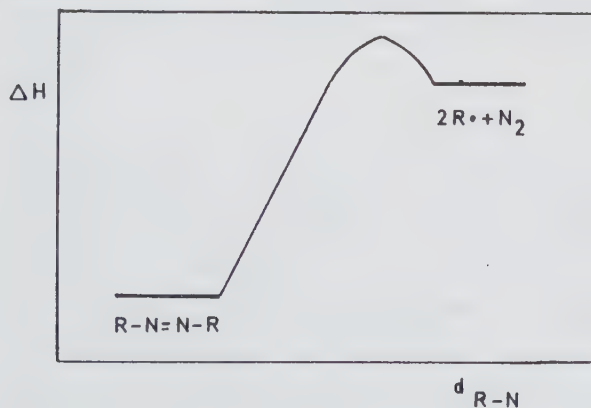


Abb. 3 Reaktionskoordinate des Azoalkanzerfalls



$$\Delta H_{\text{R}} \approx 20-25 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta H^\ddagger = 44 \text{ kcal/mol}, \Delta S^\ddagger = 17 \text{ e.u. bei } 300^\circ \text{C}^{21)}$$

Ein später Übergangszustand bedeutet aber, daß die Umhybridisierung am α -C-Atom (α bezüglich der Azobindung) von sp^3 nach sp^2 im Übergangszustand schon weit fortgeschritten ist.

Auch für den endothermen, homolytischen Zerfall von Perestern (s. Abb. 2) kann nach dem HAMMOND-Prinzip⁶⁵⁾ ein spät auf der Reaktionskoordinate liegender Übergangszustand angenommen werden. Jedoch zeigten vor allem Untersuchungen sterischer Effekte^{21-23, 29, 33, 48-53)}, daß im Übergangszustand der Reaktion die Peroxidbindung weit stärker gedehnt ist als die C_α-CO-Bindung (6). Die Geometrie am α-C-Atom entspricht noch weitgehend der



des Grundzustandes.

1.3. Der Käfigeffekt und Radikalpaar-Modelle

1.3.1. Das Käfigmodell des Radikalpaars

Der Zerfall von Radikalinitiatoren, wie z. B. Azoverbindungen, Peroxide und Perester, erzeugt in Lösung meist weniger als die stöchiometrische Menge "kinetisch freier Radikale", die Polymerisationen, Autoxidationen oder andere Radikalreaktionen auslösen können^{28, 71-74)}. Dieses Phänomen konnte erst durch das Konzept des Käfigeffekts, nach seinen Schöpfern, auch FRANCK-RABINOWITCH-Effekt genannt, befriedigend erklärt werden⁷⁵⁾.

Radikale werden aus einem Initiator stets als Paar in einem "Lösungsmittelkäfig"⁷⁵⁾ gebildet und da sie ihre Entstehung demselben Vorgang verdanken, wird das Radikalpaar als primäres⁷⁶⁾ oder korreliertes⁷⁷⁾ Paar bezeichnet. Der Begriff "Käfig" beschreibt ohne Festlegung der Dimensionen jene Lösungsmittelmoleküle, die ein Radikalpaar als nächste Nachbarn umgeben und wird auch für Radikalpaare verwendet, die zusammen mit trennenden Produktmolekülen wie N_2 oder CO_2 gebildet werden. Der Käfig hat nur die wichtige Eigenschaft, die Radikale des Paares an der Diffusion zu hindern. Das Radikalpaar kann viele bimolekulare Stöße, meist satzweise^{78a)}, eingehen, die zu Rekombinations- oder Disproportionierungs-(Dismutations-) Produkten führen können, bevor es die "Käfigwand" durchbricht und zu (kinetisch) freien Radikalen auseinander diffundiert. Diese Produkte werden als primäre Rekombinations- oder Käfig-

produkte⁷⁶⁾ bezeichnet. Sind die beiden Radikale dann mehrere Moleküldurchmesser voneinander entfernt, so kann das Lösungsmittel, das jedes einzelne umgibt, näherungsweise als Kontinuum^{78d)} betrachtet werden. Die frei diffundierenden Radikale können entweder mit anderen Radikalen neue unkorrelierte Paare, auch Diffusionspaare⁷⁷⁾ genannt, in einem Lösungsmittelkäfig bilden oder mit Solvens- und Abfangmolekülen reagieren. Die Produkte der freien Radikale werden als Diffusions-, Transfer- oder Entweichprodukte bezeichnet⁷⁷⁾. Die Rekombination des korrelierten Radikalpaars wird auch als Primärkombination⁷⁶⁻⁷⁸⁾ oder Käfigumkehr⁷⁹⁾ bezeichnet.

Der "Käfigeffekt" beschreibt nun die aus der Konkurrenz von Käfigreaktion und Diffusion resultierende Ausbeute an freien Radikalen und wird oft als Verhältnis der innerhalb des Primärkäfigs reagierenden Radikalpaare zur Gesamtzahl der gebildeten Radikalpaare ausgedrückt^{80,81)}. Dieses einfach, qualitative Konzept des Käfigeffekts erlaubt bereits viele Aussagen, die experimentell weitgehend verifiziert wurden^{73,76)}:

- 1) Rein homolytische Zerfallsreaktionen sollten zu einer quantitativen Bildung freier Radikale in der Gasphase führen⁸²⁾.
- 2) Radikalabfänger sollten alle Radikalreaktionen, außer jenen, die im Primärkäfig stattfinden, verhindern.
- 3) Käfigeffekte sollten mit steigender Viskosität des Mediums zunehmen, da die Diffusionsgeschwindigkeit abnimmt.

- 4) Käfigeffekte sollten aus demselben Grund mit steigendem Druck zunehmen.
- 5) Käfigeffekte sollten mit steigender Temperatur abnehmen, da die Viskosität der meisten Medien mit ihr abnimmt⁸³⁾.
- 6) Der Käfigeffekt sollte für ein gegebenes Radikalpaar mit der Zahl der gleichzeitig gebildeten Moleküle, die eine radikaltrennende Wirkung haben, abnehmen.
- 7) Eine Primärrekombination sollte teilweise unter Retention der Konfiguration ablaufen.
- 8) Käfigeffekte sollten für Triplett-Paare kleiner sein als für Singulett-Paare.
- 9) Ein Paar Radikationen mit gleicher Ladung sollte kleinere Käfigeffekte als ein entsprechendes Paar neutraler Radikale aufweisen.
- 10) Käfigeffekte bei Photolysen sollten mit steigender Lichtenergie abnehmen, da der Überschuß die kinetische Energie der Radikale erhöhen kann.
- 11) Käfigeffekte sollten mit absoluten Geschwindigkeitskonstanten kinetisch freier Radikale korreliert werden können.

1.3.2. Das Diffusionsmodell des Radikalpaars

Wenn ein Radikalpaar, das aus einem Initiator-molekül hervorgegangen ist, nach einigen Kollisionen der Radikale nicht reagiert, wird es durch Einschub von Lösungsmittelmolekülen zwischen die beiden Radikale getrennt.

NOYES⁷⁸⁾ behandelte die Diffusion eines der beiden ursprünglichen Partner relativ zum anderen nach dem Irrflug-Modell⁸⁴⁾, das diesen Prozeß als eine Reihe von Sprüngen beschreibt und zeigte, daß sich die Radikale nach einer, verglichen mit den einzelnen Diffusionssprüngen, ($10^{-11} - 10^{-12}$ sec), langen Zeit wieder so nahe kommen können, daß ein "Sekundärstoß" und damit eine Reaktion stattfinden kann ($R = R_0$, Abb. 4⁸⁵⁾). Wenn die Konzentration der Radikale nicht zu hoch ist, kann ein einzelnes Paar als isoliert betrachtet werden, d. h. eine Rekombination findet ohne den Einfluß anderer Paare statt⁷⁸⁾.

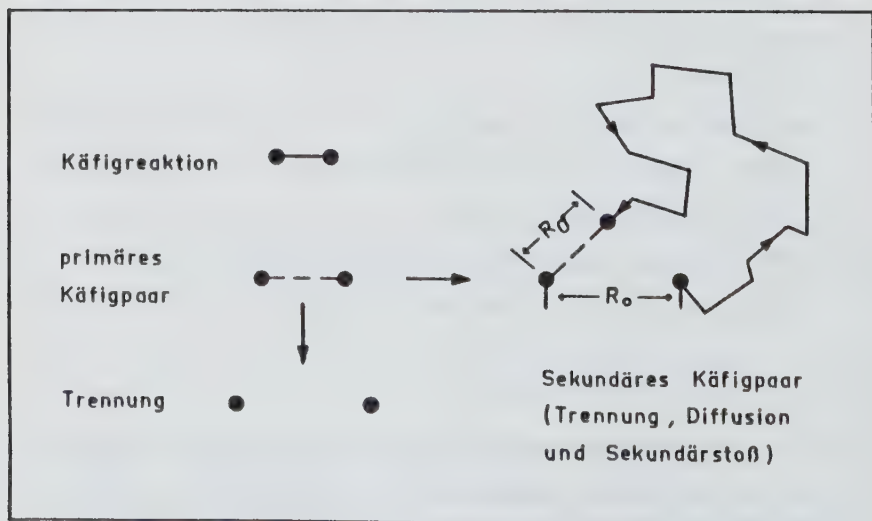


Abb. 4 Radikalpaar-Diffusions-Modell, Radikalpaar-Trennung und Sekundärstoß⁸⁵⁾

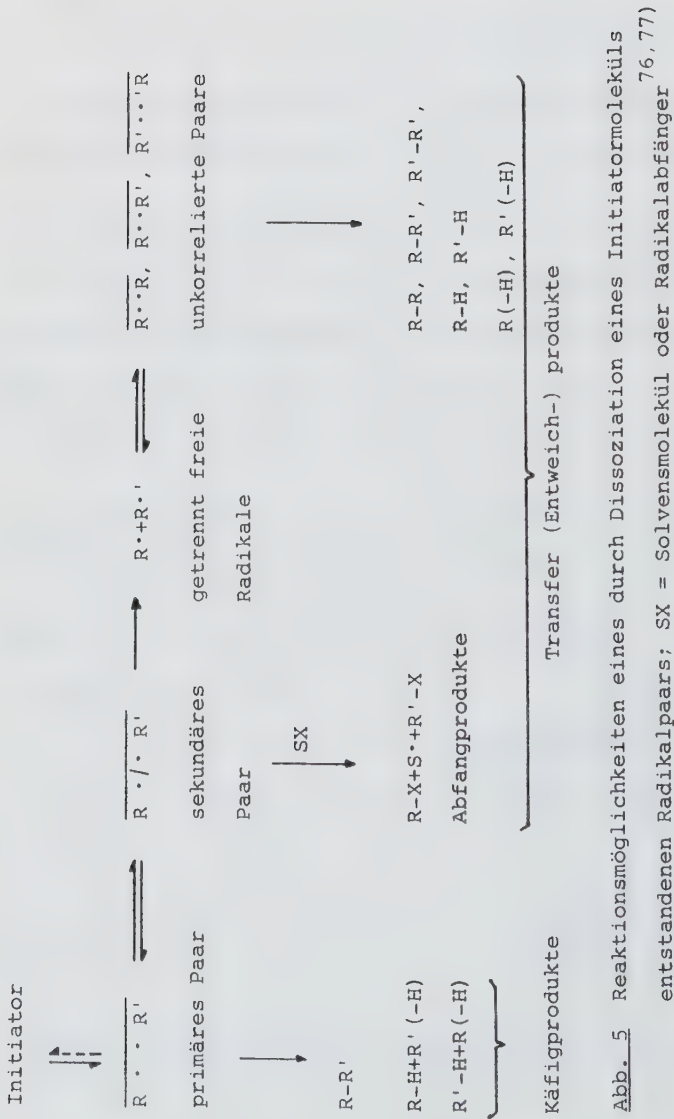
Nach dem Modell von NOYES⁷⁸⁾ sind in Lösung drei Wege zur Bildung eines Dimeren $R - R'$ möglich:

- a) aus primären Paaren $\overline{R \cdot \cdot R'}$, die nie getrennt waren
- b) aus sekundären Paaren $\overline{R \cdot / \cdot R'}$, deren Radikale sich zeitweise trennten und wieder zusammenstießen
- c) durch Paarbildung freier Radikale, die ihre statistische Trennung in Lösung erreichten.

Während durch die beiden ersten Prozesse, wenn keine Neutralmoleküle beim Zerfall entstehen, das Initiator-molekül zurückgebildet werden kann, führt der dritte Weg zu einer Mischung der möglichen dimeren Produkte $R - R'$, $R - R$ und $R' - R'$.

NOYES⁷⁸⁾ schlug deshalb vor, die beiden ersten Prozesse als Käfigreaktionen zusammenzufassen, jedoch ist die Unterscheidung zwischen Primär- und Sekundärrekombination für die Erklärung der "chemisch induzierten magnetischen Polarisationen" (1.4.1.) wichtig.

Die genannten Reaktionsmöglichkeiten eines Radikalpaars sind in Abb. 5 zusammengefaßt.



1.4. Kriterien zur Untersuchung des Zerfallsmechanismus

1.4.1. Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP)

1.4.1.1. Das Phänomen der Kernpolarisation

Wenn Kerne mit Spin $1/2$, z. B. ^1H , ^{13}C , ^{19}F und ^{31}P , in ein Magnetfeld H_0 gebracht werden, verteilen sie sich auf zwei ZEEMAN-Niveaus, die sich hinsichtlich der Orientierung des Spins in bezug auf das äußere Feld unterscheiden: eine energiearme Orientierung (β), in der die Feldrichtung mit der des Kernspins übereinstimmt, sowie eine energiereiche Orientierung (α), in der beide antiparallel stehen. (Abb. 6).

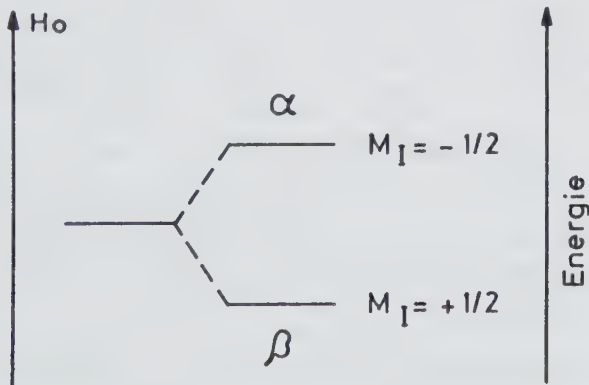


Abb. 6 Energieniveau-Schema von Kernen mit Spin $1/2$ im Magnetfeld H_0 ⁷⁷⁾

Im thermischen Gleichgewicht ist die Zahl N der Kerne im höheren (α) und tieferen (β) Niveau durch die BOLTZMANN-Verteilung (6) gegeben

$$N_{\alpha}/N_{\beta} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (6)$$

mit

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g_N \hbar H_0 \quad \hbar = h/2\pi \quad (7)$$

wobei g_N das gyromagnetische Verhältnis der Kerne ist. Die Energiedifferenz zwischen den Niveaus beträgt für Protonen 6×10^{-3} cal bei 60 MHz⁸⁶⁾.

Eine unterschiedliche Besetzung von Niveaus wird oft als "Polarisation", P_{nm} (8), bezeichnet (Polarisation nicht im üblichen physikalischen Sinn als Differenz aller Kerne mit antiparalleler und paralleler Spinorientierung zum äußeren Feld H_0 bezogen auf die Gesamtzahl der Kerne, sondern auf relative Besetzungsunterschiede zweier Niveaus, n und m , beschränkt⁸⁷⁾).

$$P_{n\ m} = (N^n - N^m)/(N^n + N^m) \quad (8)$$

Im thermischen Gleichgewicht ("thermische Polarisation") hat für Protonen die Polarisation, P_{nm}^0 , einen Wert von 5×10^{-6} bei 25 °C und 60 MHz⁸⁷⁾.

Wenn $N_{\alpha} > N_{\beta}$, dann kann die Überschussenergie durch das Resonanzfeld absorbiert werden. Dies erscheint im NMR-Spektrum als Emissionssignal (negative Polarisation). Wenn andererseits $N_{\beta} > N_{\alpha}$ um mehr als den Gleichgewichtswert übersteigt, so kann verstärkte Absorption beobachtet werden (positive Polarisation).

NMR-Spektren, die diese Effekte zeigen, werden als "polarisierte Spektren" bezeichnet⁷⁷⁾. Die Beobachtung einer Kern- (spinzustands)polarisation ist natürlich nur innerhalb der Kernrelaxationszeit (Spin-Gitter-Relaxation) möglich. Sie beträgt bei kleinen Molekülen 1 - 30 sec^{77g)} (s. 1.4.1.4.).

Die Größe einer Polarisation kann durch den "Verstärkungsfaktor", V_{nm} , angegeben werden, der als Differenz der Intensitäten eines polarisierten Signals, I_{nm} , und seines ungestörten (normalen) Werts, I_{nm}^0 , definiert ist^{87,88)}.

$$V_{nm} = \frac{I_{nm}}{I_{nm}^0} - 1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{P_{nm}}{P_{nm}^0} - 1 \quad (9)$$

Von den polarisierenden Bedingungen abhängig, können die Linien eines NMR-Multipletts alle in Emission (E) oder alle in verstärkter Absorption (A) auftreten. Dies wird als "Nettopolarisation" bezeichnet. Wenn gleichzeitig E und A in einem Multiplett auftreten, so spricht man von einem "Multiplett-Effekt". Es ist üblich den Multiplett-Effekt nach seiner "Phase" (E/A oder A/E) zu unterscheiden. Ein E/A-Multiplett-Effekt besagt, daß in einem Multiplett bei tiefem Feld E und bei höherem Feld A auftritt. Die umgekehrte Reihenfolge wird A/E genannt. Nettopolarisation und Multiplett-Effekt können auch gleichzeitig auftreten⁷⁷⁾. Die folgenden Spektren zeigen diese Effekte:

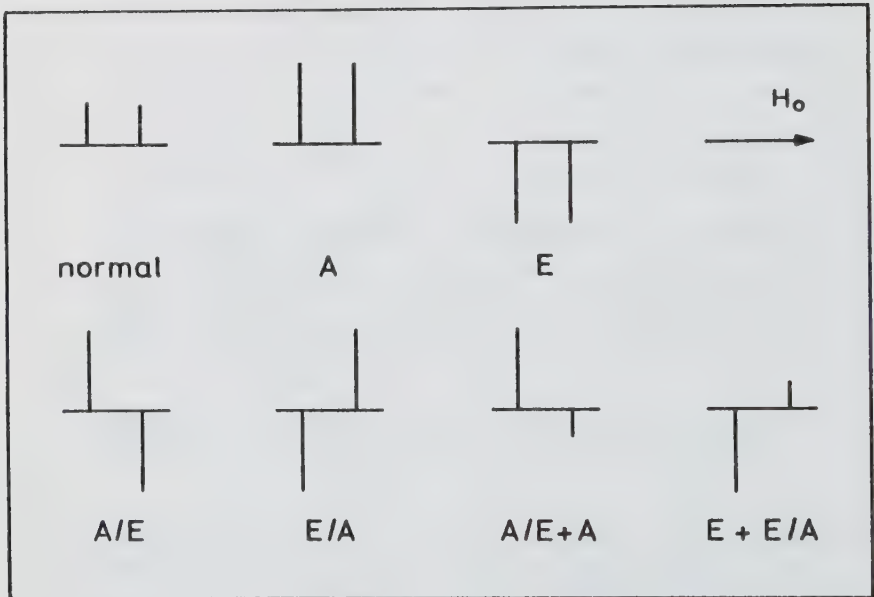


Abb. 7 Beispiele für Multipllett-Effekt (A/E und E/A) und
Nettopolarisation (A und E) separat und kombiniert⁷⁷⁾

Die Nettopolarisation wird durch eine Abweichung der ZEEMAN-Energie des Spinsystems vom Gleichgewichtswert verursacht und deshalb auch als "Energiepolarisation"^{77d, 77h, 85)} oder "integrale Polarisation"⁸⁹⁾ bezeichnet. Bei einem reinen Multipllett-Effekt ist die Gesamtkernenergie nahe dem Gleichgewichtswert und das Integral über das Spektrum des Multiplletts ist nach Korrektur der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Gleichgewichtspolarisationen Null. Diese Art der Polarisation entspricht einer Abweichung der Entropie der Spinzustände vom

Gleichgewichtswert und wird deshalb auch als "Entropiepolari-
sation"^{77d, 77h, 85)} bezeichnet. Weicht das Integral über das
Spektrum, das durch die Übergänge eines Kerns entsteht, vom
thermischen Gleichgewichtswert ab, so nennt man dies einen
" Δg -Effekt"^{77d)}.

1.4.1.2. CIDNP-Entdeckung und erste Interpretation

1967 berichteten zum ersten Mal zwei Arbeitsgruppen, BARGON
und FISCHER⁸⁸⁾, WARD und LAWLER⁹⁰⁾, unabhängig voneinander
über Protonenpolarisationen, die sie während und kurz nach Ab-
lauf von Radikalreaktionen in den Produkten registrierten. In
ersten Interpretationsversuchen⁹¹⁾ wurde ein kombinierter
Elektron-Kern-Relaxationsprozeß in freien intermediären Radi-
kalen für die beobachteten Abweichungen der Kernspinzustände
vom thermischen Gleichgewicht verantwortlich gemacht. Beim
Bruch chemischer Bindungen haben die ungepaarten Elektronen-
spinzustände entstehender freier Radikale gleiche Besetzungen.
Durch anschließende Spin-Gitter-Relaxation kann die thermische
Gleichgewichtsverteilung erreicht werden. Da die Kerne durch
die Hyperfeinstruktur mit den Elektronen gekoppelt sind, könn-
te die Elektronenspin-Relaxation eine Störung des Kern-BOLTZ-
MANN-Gleichgewichts verursachen. Bei einer Reaktion der Radi-
kale sollte diese Polarisation auf die Produkte übertragbar
sein. Die Analogie dieses Modells zur schon länger bekannten
"dynamischen Kernpolarisation" (DNP, OVERHAUSER-Effekt⁹²⁾), wo

eine Sättigung von ESR-Übergängen freier Radikale durch Mikrowellenbestrahlung zu Kernpolarisationen führte, gab dem neuen Phänomen den Namen "chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation" (CIDNP)^{91a)}. Es wurde jedoch bald erkannt, daß dieses Modell bei der Erklärung vieler experimenteller Befunde versagte, z. B.⁷⁷⁾

- a) der Multiplett-Effekt kann durch DNP nicht erklärt werden;
- b) die Intensität polarisierter Signale kann die DNP-Grenzen ($\nu_{nm} = + 658$ bzw. $- 330$ für Protonenspektren^{92,93)} weit überschreiten;
- c) Polarisation kann beobachtet werden, wenn die Lebensdauer der Radikale größer ist als ihre Kernrelaxationszeiten;
- d) Protonen der Reaktionsprodukte können auch polarisierte sein, wenn sie nicht in den freien Radikalen enthalten sind;
- e) das Vorzeichen der Polarisation eines Produkts hängt von seinem Bildungsprozeß ab;
- f) Polarisation trat auch auf, wenn Reaktionen bei einem Null-Magnetfeld durchgeführt wurden.

Diese Ergebnisse führten zur Folgerung, daß die Kernpolarisationen nicht in intermediären freien Radikalen, sondern in den produktbildenden Schritten entstehen. Dies führte zum Radikalpaar-Modell, das heute allgemein akzeptiert wird⁷⁷ⁱ⁾, jedoch ist es nicht auszuschließen, daß OVERHAUSER-artige Effekte in geringem Umfang zu CIDNP beitragen⁷⁷⁾. Zumindest beim Elektronen-Analogon, der "chemisch induzierten dynamischen Elektro-

nenpolarisation" (CIDEF)⁹⁴⁾, können einige Befunde, z. B. eine reine Nettopolarisation, heute nur durch einen "Triplet-Overhauser-Mechanismus" erklärt werden^{94,95)}.

1.4.1.3. Die Radikalpaar-Theorie

1. Postulate der Radikalpaar-Theorie

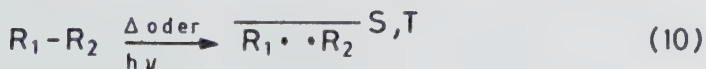
1969 wurde von CLOSS⁹⁶⁾ und KAPTEIN und OOSTERHOFF⁹⁷⁾ unabhängig voneinander ein neuer Mechanismus vorgeschlagen, die Radikalpaar-Theorie, die nach ihren Schöpfern auch oft CKO-Theorie⁷⁷⁾ genannt wird.

Die grundlegenden Postulate der Radikalpaar-Theorie können wie folgt zusammengefaßt werden⁷⁷⁾:

- 1) Alle CIDNP-Effekte beruhen auf schwachen Wechselwirkungen der Elektronenspins eines Radikalpaars.
- 2) Die Radikalpaar-Bildung erfolgt unter Erhaltung der Elektronenspin-Multiplizität der Vorstufe, d. h. die Spinfunktion des Radikalpaars kann zum Zeitpunkt seiner Entstehung entweder als Singulett (S, antiparallele Spins, magnetische Quantenzahl 0) oder Triplet (T, parallele Spins, magnetische Quantenzahl 0, ± 1) beschrieben werden (Abb. 8).

Die Radikalpaar-Bildung kann auf zwei Wegen erfolgen (s. Abb 5):

- a) Durch thermische oder photochemische Dissoziation eines Vorstufen-Moleküls wird ein spinkorreliertes Radikalpaar gebildet. Bei thermischen Dissoziationen ist die Vorstufe



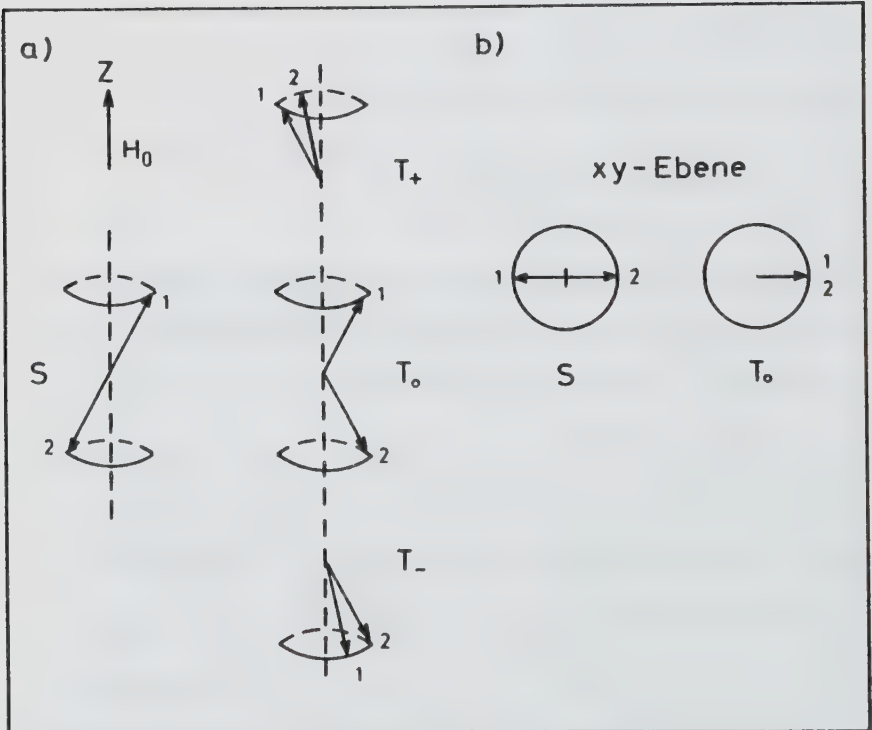


Abb. 8 (a) Schematische Darstellung zweier schwach gekoppelter Elektronenspins in einem Magnetfeld. Die z -Achse ist die Richtung des angelegten Felds H_0 ⁷⁷⁾; (b) Projektionen der Elektronenspinvektoren in der xy -Ebene für S - und T_0 -Zustand⁹⁸⁾.

gewöhnlich ein diamagnetisches Molekül (S-Zustand), während photochemische Dissoziationen sowohl von S- als auch von T-Vorstufen möglich sind. Für einen gegebenen Dissoziationsprozeß wird das Radikalpaar stets im gleichen Zustand, S oder T, gebildet.

- b) Durch Zusammenstoß unabhängig voneinander gebildeter freier Radikale entstehen F-Paare mit statistischer Verteilung von S- und T-Zuständen.



- 3) Unterschiedliche Radikal-g-Faktoren und Elektron-Kern-Hyperfeinwechselwirkungen können eine Mischung von S- und T-Zuständen bewirken.

In einem magnetischen Feld H_0 wird die dreifache Entartung des T-Zustands aufgehoben und die Elektronenspins sind entlang der Richtung des Magnetfeld quantisiert (0, ± 1) (Abb. 8).

$$E(T_+) - E(T_0) = E(T_0) - E(T_-) = 1/2 (g_1 + g_2) \mu_B H_0 \quad (12)$$

wobei E die Energie des jeweiligen Zustands und μ_B das Bohrsche Magneton bedeuten. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist durch das gewöhnlich negative Austauschintegral J gegeben, das

als halber Energieunterschied zwischen S und T_0 definiert ist⁷⁷⁾:

$$E(T_0) - E(S) = -2J(R) \quad (13)$$

J nimmt schnell mit dem Abstand der Radikale, $J(R)$, ab (Abb.9)⁷⁷⁾

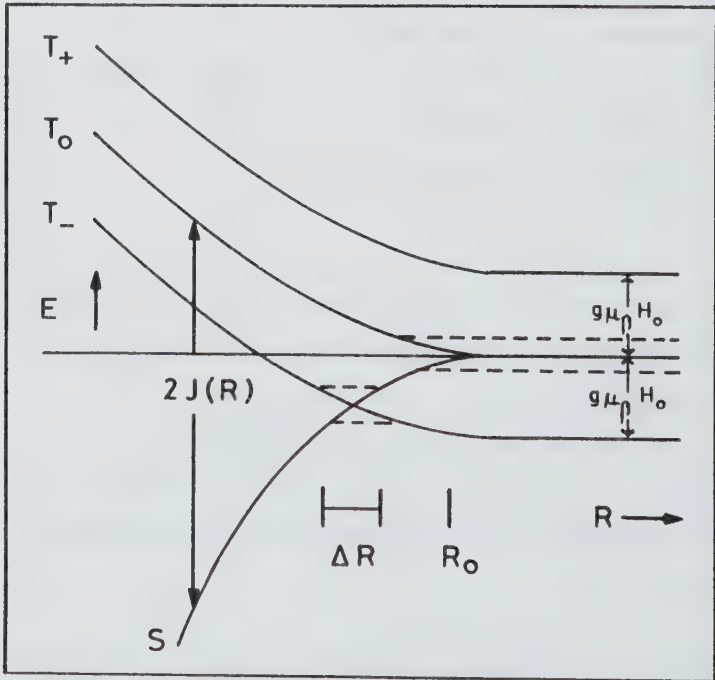


Abb. 9 Energie der verschiedenen Spinzustände eines Radikalpaars im äußeren Feld H_0 (> 1 kG) in Abhängigkeit vom Abstand R der Radikale; — diabatische und --- adiabatische Trennung eines Radikalpaars⁷⁷⁾

In zwei Bereichen, ΔR und $R \geq R_0$, sind die Energien des S- und eines T-Zustands nahezu gleich oder gleich und die elektronische Wellenfunktion des Systems kann in einer stationären Zustandsbeschreibung als eine Kombination der entarteten Komponenten ausgedrückt werden.

FISCHER⁹⁹⁾ und GLARUM¹⁰⁰⁾ führten aus, daß Kernpolarisationen mit adiabatischen Übergängen, dargestellt in Abb. 9 durch gestrichelte Linien, zwischen S- und T-Zuständen des Radikalpaars verbunden sind. So würde z. B. im Bereich ΔR ein T_- -Niveau vollständig in ein S-Niveau übergehen und das Elektronenspinsystem wäre stark T_+ -polarisiert. Die Radikalpaar-Trennung erfolgt jedoch so schnell, daß die Wechselwirkungen von S-T-Mischungen keinen Einfluß auf die Trennung haben, die so den diabatischen Energieniveaus, dargestellt in Abb. 9 durch ausgezogene Linien, folgt¹⁰¹⁾. Da der Bereich ΔR klein ist und das Radikalpaar bei seiner Trennung nur sehr kurze Zeit bei dieser Distanz verweilt, kann eine S- T_- -Mischung bei Magnetfeldern $> 1 \text{ kG}$ nicht erreicht werden.

Nach ca. 10^{-10} sec haben sich die Radikale in nichtviskosen Lösungen bis $R \approx R_0$ getrennt und S- T_0 -Mischung kann stattfinden. Die Werte von J sind nun von gleicher Größenordnung oder kleiner als die ZEEMAN-Energie oder die Hyperfeinkopplungskonstante. Für zwei H-Atome im 1s-Zustand wird ein mit der Hyperfeinaufspaltung für typische organische freie Radikale vergleichbarer J -Wert bei einer Trennung von $6 \text{ \AA}$ erreicht¹⁰²⁾, so daß angenommen werden kann, daß R_0 in dieser Größenordnung, auf jeden Fall nur wenige Moleküldurchmesser, ist.

Ein qualitatives Bild der S-T_O-Mischung kann durch das von CLOSS¹⁰³⁾, WARD⁸⁶⁾ und LAWLER⁸⁷⁾ vorgeschlagene Vektor-Modell, auch "effektives Feld"-Modell genannt⁷⁷⁾, erhalten werden. In einem Magnetfeld H_O präzessiert der Elektronenspin eines Radikalelektrons um die Richtung des angelegten Feldes (z-Achse) mit der LARMOR-Frequenz (Abb. 8).

$$\omega = g \mu_B \hbar^{-1} H_0 \quad (14)$$

Nachdem sich die Radikale eines Pairs soweit getrennt haben, daß die Austauschwechselwirkung vernachlässigbar klein ist¹⁰¹⁾, wird jeder Spin unabhängig vom anderen um sein eigenes effektives Magnetfeld präzessieren. Dieses setzt sich aus dem äußeren Feld H_O und einem "inneren" Feld durch Hyperfeinkopplung der Elektron- und Kernspins zusammen. Die Differenz der Präzessionsfrequenzen der beiden Elektronenspins eines Radikalpaares, $\Delta \omega$, ist gegeben durch

$$\Delta \omega = \omega_1 - \omega_2 = \mu_B \hbar^{-1} (\Delta g H_0 + \sum_i A_{1i} M_{1i} - \sum_j A_{2j} M_{2j}) \quad (15)$$

wobei $\Delta g = g_1 - g_2$, A_{1i} und M_{1i} die isotropischen Hyperfeinkopplungskonstanten bzw. die magnetischen Quantenzahlen des i-ten Kerns von Radikal 1 und A_{2i} und M_{2j} die entsprechenden Größen für Radikal 2 bezeichnen.

Der erste Term beschreibt den Einfluß des äußeren Feldes auf die Elektronen (ZEEMAN-Wechselwirkung), während die beiden

letzten Terme durch isotropische Elektron-Kern-Spinkopplung (Hyperfeinkopplung) bedingt sind. Anisotropische Wechselwirkungen können vernachlässigt werden, da man annehmen kann, daß sie schnell genug zu Null gemittelt werden. In typischen organischen Radikalpaaren können durch unterschiedliche g-Faktoren und Hyperfeinkopplungskonstanten Δw -Werte in der Größenordnung von $10^8 \text{ rad sec}^{-1}$ ($\cong 6\text{G} \cong 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) erreicht werden. Das führt in einem Zeitraum von ca. 10^{-8} sec zu einer kohärenten Phasenänderung der Elektronenspins, was einer S-T₀-Mischung entspricht⁷⁷⁾. In Abb. 10 ist dies von einem Triplet-Radikalpaar ausgehend dargestellt.

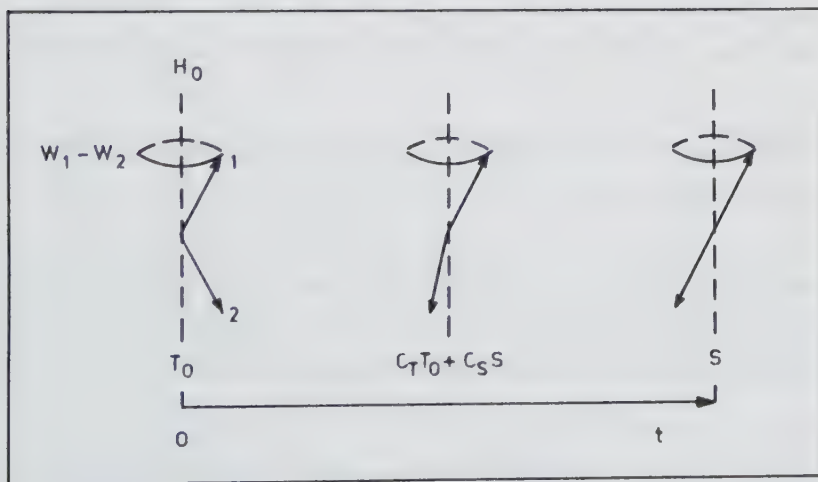


Abb. 10 Schematische Darstellung der S-T₀-Mischung zweier spinkorrelierter Radikale in einem Magnetfeld H_0 ⁷⁷⁾.

Durch die Hyperfeinkopplung ist die Geschwindigkeit der $S-T_0$ -Mischung abhängig von den Kernspinzuständen.

- 4) Wenn sich die Radikale eines Paares nun wieder nähern, $R < R_0$ (Abb. 9), so ist ihre Fähigkeit zu rekombinieren (dimerisieren und disproportionieren), dem S-Charakter des Elektronenspinsystems proportional (PAULI-Prinzip). Dies ist eine gute Annahme für alle Fälle, bei denen der radikalpaarzerstörende Schritt, die Bildung einer σ -Bindung bedingt. Ein T-Paar könnte natürlich zu einem T-Produkt führen, aber in den meisten Fällen, außer z. B. bei Elektronentransferreaktionen und bei komplexen Molekülen¹⁰⁴⁾, ist dies aus rein energetischen Betrachtungen unwahrscheinlich. Die Komponenten eines T-Paares tendieren folglich dazu, auseinander zu diffundieren.
- 5) Polarisation entsteht durch "spinselektive" Reaktion von Radikalpaaren. Aus 3) folgt, daß der S-Charakter und damit die chemische Reaktivität eines Radikalpaars von seinem Kernspinzustand abhängt. Bestimmte Kernniveaus der Käfigprodukte werden bevorzugt besetzt, während die entsprechenden Kernniveaus der Entweichprodukte verglichen mit der BOLTZMANN-Verteilung entleert sind. Dieser zu entgegengesetzten Polarisationen in Käfig- und Entweichprodukten führende Prozeß wird oft als "Spinselektion" bezeichnet ("chemisch induzierte Kernspinselektion"¹⁰⁵⁾).

Die Gesamtzahl der Kerne eines bestimmten Niveaus ändert sich dabei nicht (keine Kernspin-Sprünge bei Feldern $> 1\text{ kG}$), so daß im NMR-Spektrum Emissions- und verstärkte Absorptionslinien gleicher absoluter Intensität beobachtet werden sollten. Durch Kernspinrelaxationen in den Radikalen und unterschiedliche T_1 -Relaxationszeiten der Produkte bedingt, kann jedoch eine Art der Polarisation überwiegen (s. 1.4.1.4.).

Aufgrund des einfachen Vektormodells sind folgende Aussagen über Nettopolarisationen möglich⁷⁷⁾:

- a) Nettopolarisationen treten nur auf, wenn $\Delta g \neq 0$.
- b) Das Vorzeichen der Polarisation hängt von den relativen Vorzeichen von Δg und der Hyperfeinkopplungskonstante A_i ab.
- c) Rekombinations- und Entweichprodukte zeigen entgegengerichtete Polarisationen.
- d) S- und T-Vorstufen führen zu entgegengerichteten Polarisationen. Die Polarisation von F-Stufen entspricht qualitativ der von T-Vorstufen.

Für Multiplett-Effekte, die nur bei $\Delta g = 0$ auftreten können, hängt die Reihenfolge der polarisierten Signale eines Multipletts (A/E oder E/A) außer von den bei der Nettopolarisation unter c) und d) erwähnten Faktoren noch ab von:

- a) Den relativen Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten A_i und A_j .
- b) Den Vorzeichen der Kernspinkopplungskonstanten J_{12} des Produkts, da dieses die Reihenfolge der Übergänge bestimmt.

c) Den Positionen der gekoppelten Kerne. Die Kerne können sowohl in einem Radikal wie z. B. im Paar $\overline{R_1H_1H_2 \cdots R_2}$ als auch in beiden Radikalen wie z. B. im Paar $\overline{R_1H_1 \cdots H_2R_2}$ enthalten sein.

2. CIDNP-Regeln

Die verschiedenen Parameter, von denen Nettopolarisationen und Multipllett-Effekte abhängen, wurden von KAPTEIN¹⁰⁶⁾ in zwei Vorzeichenregeln zusammengefaßt, die es sofort gestatten, für die Produkte einer bestimmten Radikalreaktion den Typ des Spektrums vorherzusagen:

$$\Gamma_{ne}(i) = \mu \varepsilon \Delta_g A_i = \begin{cases} +A \\ -E \end{cases} \quad (16)$$

$$\Gamma_{me}(i,j) = \mu \varepsilon A_i A_j J_{ij} \sigma_{ij} = \begin{cases} +E/A \\ -A/E \end{cases} \quad (17)$$

Die Parameter u , ε und σ_{ij} haben folgende Bedeutung:

$$u \begin{cases} + & \text{Triplett-Vorstufe und F-Paare} \\ - & \text{Singulett-Vorstufe} \end{cases}$$

$$\varepsilon \begin{cases} + & \text{Käfigprodukte} \\ - & \text{Entweichprodukte} \end{cases}$$

$$\sigma_{ij} \begin{cases} + & \text{Kerne i und j im gleichen Radikal} \\ - & \text{Kerne i und j in verschiedenen Radikalen} \end{cases}$$

Man multipliziert die Vorzeichen der Parameter und erhält für den Kern i des Radikals 1 mit $\Delta g = g_1 - g_2$ im Falle einer Nettopolarisation, $\Gamma_{ne}(i)$, plus für Absorption und minus für Emission. Für die Phase des Multiplett-Effekts, $\Gamma_{me}(i, j)$, zweier gekoppelter Kerne i und j (oder zweier Gruppen äquivalenter Kerne) sagt das Vorzeichen plus die Reihenfolge E/A und minus die Reihenfolge A/E voraus.

Bei Anwendung dieser Regeln ist zu beachten, daß

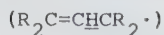
- der Elektronenspin von Radikal 1 nur mit den Kernspins dieses Radikals gekoppelt ist und nicht mit den Kernspins von Radikal 2.
- die Regeln nur für Spektren 1.Ordnung gültig sind.
- bei ihrer Ableitung nur S- T_0 -Mischung angenommen wurde¹⁰⁶⁾.
Bei Magnetfeldern $< 1\text{ kG}$ (geringe Aufspaltung der T-Zustände) und in einigen speziellen Fällen, bei denen eine Radikalpaar-

Trennung eingeschränkt ist, wie z. B. durch Komplexierung oder in Biradikalen, sind komplexere Mischungsschemata für eine Ableitung von Vorzeichenregeln zu berücksichtigen¹⁰⁷⁾.

- d) ein gleichzeitiges Ausreten von Nettopolarisation und Multiplett-Effekt in komplexen Spektren oft schwer zu erkennen ist und zu Fehlinterpretationen bei Anwendung von Regel (17) führen kann. In diesen Fällen kann eine Simulation der Spektren hilfreich sein.
- e) das Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstante A gewöhnlich von der Position der Kerne im Radikale abhängt, z. B.^{77g,108,109)}



π -Radikale mit negativer Spindichte



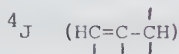
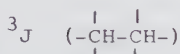
- f) g-Werte organischer Radikale gewöhnlich nicht stark vom Wert des freien Elektrons, $g_e = 2.0023$, abweichen. Durch Substitution von schweren Atomen (O, Cl, Br) kann jedoch, bedingt durch verstärkte Spin-Bahn-Kopplung, ein relativ großer g-Wert erreicht werden. Für eine Abschätzung von Δg -Vorzeichen kann folgende qualitative Einteilung hilfreich sein:^{77g,108,109)}

$g > 2.0025$: Radikale mit Spin an Heteroatomen ($\text{RCO}_2^\cdot$, $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{X}$)

$g \cong 2.0025$: π -Kohlenwasserstoffradikale ($\text{R}_3\text{C}^\cdot$)

$g < 2.0025$: σ -Radikale ($\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$, Ph.)

g) das Vorzeichen der Spin-Spin-Kopplungskonstanten J_{ij} von der Art der Kopplung abhängt¹⁰⁸:



1.4.1.4. Zeitabhängigkeit der Kernpolarisation

1. Das Diffusionsmodell

Den ersten Arbeiten über den CIDNP-Radikalpaar-Mechanismus^{96, 97, 110}) lag das Käfigmodell eines Radikalpaars⁷⁵) (1.3.1.) zugrunde. Die für eine kernspinabhängige Änderung der Spinmultiplizität erforderliche Zeit beträgt jedoch ca. 10^{-9} - 10^{-7} sec, während die Lebensdauer eines Primärkäfigpaars nur in der Größenordnung der Korrelationszeit für BROWNSCHE Bewegungen, d. h. ca. 10^{-12} - 10^{-11} sec, sein dürfte¹⁰¹). Hinzu kommt, daß im Primärkäfig die Austauschwechselwirkung zu groß für eine Entartung der Spinzustände, T_0 und S, ist¹⁰¹). Primärreaktionen, die im Falle einer S-Vorstufe den Hauptteil der chemischen Ausbeute darstellen (s. 1.3.) werden folglich nicht für CIDNP-Effekte verantwortlich sein. ADRIAN¹⁰¹) und KAPTEIN^{106b,c,111})

modifizierten das Radikalpaar-Modell, indem sie auf der Grundlage des Diffusionsstufen-Konzepts von NOYES^{78,112)} eine Sekundärrekombination in den Reaktionsmechanismus mit einbezogen. Die Radikale eines Paares werden demnach nicht in einem Lösungsmittelkäfig zusammengehalten, sondern können ohne Verlust ihrer Spinkorrelation auseinanderdiffundieren und sich nach einem Irrflug⁸⁴⁾ wieder soweit nähern ($R=R_G$, Abb. 4), daß unter der Voraussetzung eines S-Charakters eine Sekundärrekombination möglich ist. Das mittlere Zeitintervall zwischen der Trennung des Primärpaares und einem Sekundärstoß ist verglichen mit den einzelnen Diffusionsschritten groß genug für eine kernspinabhängige S-T-Mischung und damit zu einer Polarisierung der Kernspinzustände von Sekundärprodukten. Berechnungen von ADRIAN^{85,113)} ergaben für den Radikalabstand R_O , der für eine S- T_O -Mischung mindestens erforderlich ist, Werte von $2.9 - 4.5 R_G$ (Abb. 4) und eine Wahrscheinlichkeit von $0.32 - 0.38$ (0.24 NOYES^{78a)} für eine Sekundärrekombination.

Paare die während eines Sekundärstoßes nicht reagieren, können einen neuen Diffusionszyklus (Trennung, Diffusion, neuer Stoß) beginnen, wobei jedoch die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes mit dem gleichen Partner rasch mit der Zeit abnimmt. Dieses fluktuierende System eines Radikalpaares ist besonders wichtig für T- und F-Vorstufen, die nur zu einem geringen Teil zu Primärreaktionen führen können und mehrere Stöße zur Produktbildung benötigen (Abb. 11).

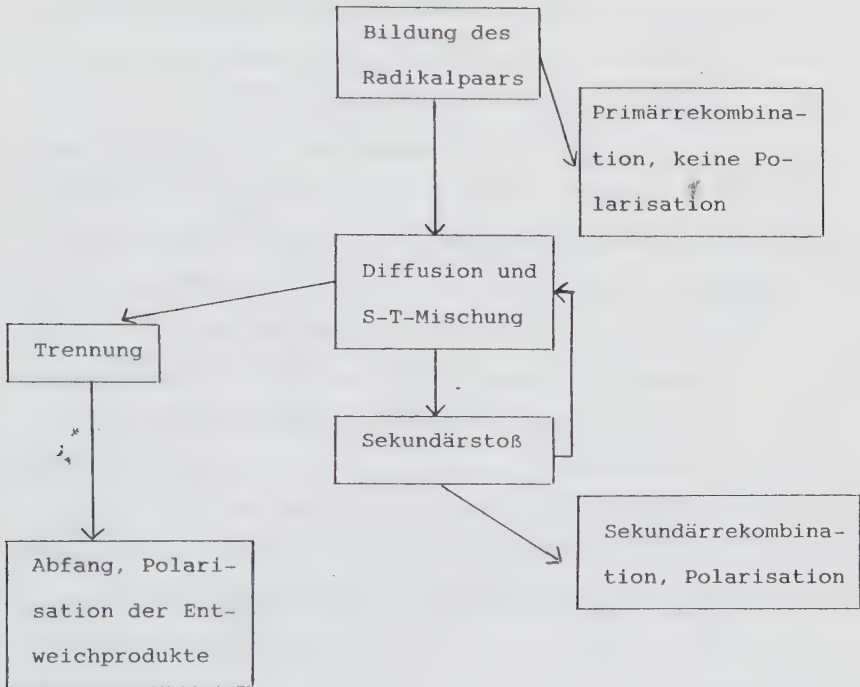


Abb. 11 Diffusionsmodell des Radikalpaar-Mechanismus^{77g)}

Eine quantitative Beschreibung der CIDNP-Effekte, die alle Stöße mit einbezieht, wurde in neuerer Zeit besonders von PEDERSEN und FREED verwendet¹¹⁴⁾.

2. Protonenrelaxation bei starkem Magnetfeld

Die Beobachtung von CIDNP-Effekten ist auf solche Radikalreaktionen beschränkt, die schneller ablaufen als die in Frage kommenden dipolaren Relaxationsmechanismen¹⁰⁸⁾:

Spin-Gitter- (T_1) und Spin-Spin-Relaxation (T_2). Bisher wurden nur merkliche Intensitätsänderungen der Resonanzlinien durch T_1 beobachtet, während Änderungen der Linienbreiten durch T_2 vernachlässigbar sind, d. h. der Verlust der Spinkorrelation eines Radikalpaars durch Spin-Spin-Relaxation (T_2) ist ein gewöhnlich zu langsamer Prozeß (Elektronen T_2 für organische Radikale ca. 10^{-6} – 10^{-5} sec), um mit der S- T_O -Mischung und der Radikalpaar-Rekombination konkurrieren zu können. Man kann zwei Protonen- T_1 -Relaxationszeiten unterscheiden: die T_{1N} in den Produkten mit ca. 1 – 30 sec und die durch starke Dipol-Dipolwechselwirkung zwischen dem freien Elektron und den Protonen zeitlich kürzere T_{1R} , die in freien Radikalen mit ca. 10^{-5} – 10^{-3} sec auftritt.

Da eine Lebensdauer organischer freier Radikale in der Größenordnung von 10^{-4} sec nicht ungewöhnlich ist, kann die T_{1R} mit dem Abfang der Radikale erfolgreich konkurrieren, was zu unpolarisierten Entweichprodukten führt (D in Abb. 12). Die T_{1N} -Zeiten der Produktprotonen sind um mehrere Größenordnungen länger als alle anderen Relaxationszeiten. Die in sehr kurzen Zeitspannen erzeugten Protonenpolarisationen werden durch den T_{1N} -Mechanismus nur sehr langsam abgebaut, wodurch im üblichen

Fall kontinuierlicher Radikalpaarbildung hohe stationäre Polarisationsebenen gewährleistet sind.

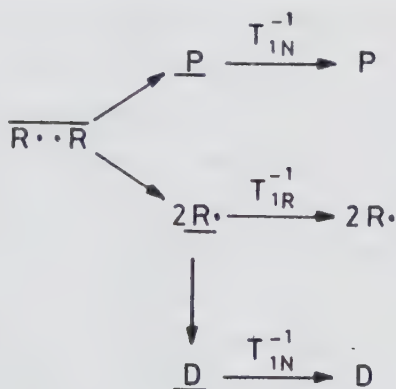


Abb. 12 Die für CIDNP wichtigsten Relaxationsprozesse, polarisierte Radikale, $R\bullet$, und Produkte P und D sind unterstrichen^{77g)}.

Die Relaxation in einem Elektronen-Triplett läuft in einem Zeitbereich von 10^{-10} – 10^{-8} sec ab, was dazu führt, daß bei nur wenigen schnellen Reaktionen, z. B. Fragmentierung- und Elektronentransfer, ein Triplett-Overhauser-Mechanismus nachweisbar sein wird. Die Zeitbereiche, der für chemisch induzierte magnetische Polarisationen wichtigen Prozesse, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie beziehen sich auf kleine Radikale und Moleküle in nichtviskosen Solventien^{77g)}.

Prozesse	Zeitspanne (sec)
Brownsche Bewegung	10^{-12} - 10^{-11}
primäre Rekombination	10^{-11} - 10^{-10}
sekundäre Rekombination	10^{-10} - 10^{-7}
S-T-Mischung	10^{-9} - 10^{-8}
Elektronen- T_1 ^{a)} in Triplets	10^{-10} - 10^{-8}
Elektronen- T_1 in Radikalen	10^{-6} - 10^{-4}
Elektronen- T_2 ^{b)} in Radikalen	10^{-6} - 10^{-5}
Kern- T_1 in Radikalen	10^{-5} - 10^{-3}
Kern- T_1 in Produkten	1 - 30

Tab. 1: Zeitspannen der für chemisch induzierte magnetische Polarisationen wichtigen Prozesse^{77g)},

a) T_1 = Spin-Gitter-Relaxationszeit,

b) T_2 = Spin-Spin-Relaxationszeit.

Ein Beispiel für die Modifikation von CIDNP-Intensitäten durch unterschiedliche Kernrelaxationszeiten, T_{1N} , ist der häufig auftretende Fall eines langsam relaxierenden Methinprotons, das mit schneller relaxierenden Methylen- oder Methylprotonen, wie z. B. in den Gruppen CH_2CH oder CH_3CH , gekoppelt ist. Die bis zu einer Größenordnung schnellere Relaxationszeit von zwei oder drei an ein gemeinsames C-Atom gebundenen Protonen wird durch intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht^{77f, 85)}.

3. Paar-Substitutions-Effekte

Durch eine schnelle Reaktion, $R \cdot \rightarrow R_1 \cdot$, kann ein Radikalpaar $\overline{R \cdot \cdot R}$ (I) unter Beibehaltung der Spinkorrelation in ein zweites, $\overline{R \cdot \cdot R_1}$ (II), drittes, $\overline{R_1 \cdot \cdot R_1}$ (III), usw. Radikalpaar überführt werden, so daß durch kernspinabhängige S-T-Mischung dieser neuen Paare polarisierte Reaktionsprodukte entstehen (Abb. 13). Dieses Phänomen wurde "Paar-Substitution" genannt¹¹⁵⁾. In extremen Fällen konnte eine Erhaltung der Spinkorrelation bis zum fünften nachfolgenden Paar¹¹⁵⁾ nachgewiesen werden. Zur Polarisation des Rekombinationsproduktes R_1-R_1 trägt jedoch nicht nur das Radikalpaar (III) bei, aus dem es entstanden ist, sondern auch die vorangehenden Paare I und II. Ein durch die Reaktion $I \rightarrow II$ oder $II \rightarrow III$ unverändert gebliebenes Radikal verhält sich, als ob es sich an seinen ursprünglichen Paar-Partner "erinnern" würde (Erinnerungs-Effekt, memory effect^{116,117)}).

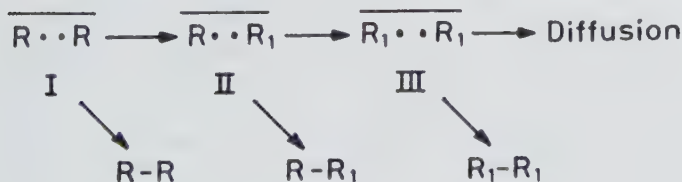


Abb. 13 Schema einer Paar-Substitution^{77g,118)}

Die Polarisierung von Produkten, wie z. B. R_1-R_1 in Abb. 13 ist nicht einfach die Summe der Beiträge vorangehender Radikalpaare. Dies zeigt sich, wenn jedes dieser Paare allein keine Polarisierung verursachen kann. Polarisierung ist dann jedoch durch einen sogenannten "kooperativen Effekt" möglich^{111b)}, wie z. B. beim später noch diskutierten Zerfall des Phenylazotriphenylmethans (1.4.1.6.). Außer bei Fragmentierungsreaktionen wurden Paar-Substitutionseffekte noch bei Radikalumlagerungen und schnellen Abfangreaktionen beobachtet^{77g, 118)}.

1.4.1.5. Das Problem paralleler Radikal- und nichtradikalischer Reaktionsmechanismen

Nicht bei allen Radikalmechanismen kann CIDNP beobachtet werden, da der Effekt intermediäre Radikalpaare voraussetzt. So kann z. B. bei Radikal-Kettenreaktionen CIDNP nur durch die Startreaktionen und die gewöhnlich ungewollten Abbruchreaktionen, aber nicht durch die produktbestimmenden Fortpflanzungsschritte entstehen¹¹⁹⁾.

Eine weitere Einschränkung der Methode ergibt sich aus der Bedingung relativ starker Hyperfeinwechselwirkungen. Dies macht CIDNP-Untersuchungen einiger Arten freier Radikale, wie z. B. Peroxiradikale und große spindelokalisierte Radikale, schwierig oder unmöglich^{77g)}.

Einige wenige Fälle ausgenommen, bei denen eine polarisierte Zwischenstufe auf einem schnellen, nichtradikalischen Weg zum

Hauptprodukt umgewandelt wird¹²⁰⁾, kann aufgrund von beobachteten CIDNP-Effekten angenommen werden, daß zumindest ein Teil des Produkts durch einen radikalischen Mechanismus gebildet wird. Andererseits ist jedoch zu beachten, daß ein Reaktionsprodukt, das mit 0.1 % Ausbeute gebildet wird, ein polarisiertes Spektrum haben kann, das ebenso intensiv ist wie dasjenige der Ausgangssubstanz^{77f)}, d. h., die Polarisation kann von einer chemisch unbedeutenden radikalischen Reaktion herrühren, während die Hauptmenge des Produkts durch einen ionischen oder konzertierten Mechanismus gebildet wird¹²¹⁾.

In welchem Umfang eine gegebene Reaktion radikalisch verläuft, kann heute noch nicht mit Sicherheit aus den absoluten Verstärkungen spektraler Intensitäten bestimmt werden, hauptsächlich weil die Diffusion von Radikalen in Lösung bisher nur wenig verstanden wird⁷⁷⁾. Eine Aussage, ein Produkt werde ausschließlich auf radikalischem Wege gebildet, muß außer durch CIDNP-Effekte, noch durch weitere Hinweise gestützt sein.

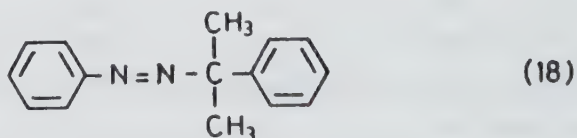
1.4.1.6. Hinweise auf intermediäre Diazenylradikale

Aufgrund unterschiedlicher magnetischen Eigenschaften der primär gebildeten Radikalpaare ($g_{R-N=N} < g_R$) erlaubt die CIDNP-Methode, zwischen den beiden möglichen Zerfallswegen (Abb. 1) zu unterscheiden. Einerseits beobachtet man bei reversibel verlaufender Einbindungsspaltung CIDNP-Signale der Azoverbindung selbst, andererseits gestattet eine Analyse der CIDNP-Signale der Zerfallsprodukte eine Aussage darüber, ob die

Polarisation in einem Diazenyl-Alkyl-Radikalpaar erfolgt ist.

1. Phenyldiazenyl-Radikale

PORTER und Mitarbeiter^{117,122-124)}, berichteten über die Anwendung dieser Methode auf den Zerfall des Phenylazocumols (2-Phenylazo -2-phenylpropan) (18),



Die ^1H -CIDNP-Spektren¹²²⁾ der Photolyse von trans-(18) ($\lambda = 436 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur und der Thermlyse von cis-(18) bei 40°C in Benzol (Abb. 14) waren nahezu identisch und zeigten Signale, die Dicumyl (schwache A), Cumol (A/E), 2,2-Diphenylpropan (E) und α -Methylstyrol (E) zugeordnet werden konnten. Beim Zerfall in Methylenchlorid wurde zusätzlich ein E-Signal des Benzols gefunden. Die Produktanalyse der Photolyse ergab Dicumyl und Biphenyl als Hauptprodukte mit 48 bzw. 20 % Ausbeute. α -Methylstyrol, Cumol und 2,2-Diphenylpropan wurden in kleineren Mengen neben mehreren nichtidentifizierten hochsiedenden Produkten, die vermutlich durch Reaktion der Photolysefragmente mit dem Lösungsmittel gebildet wurden, gefunden. Die Produktanalyse des thermischen Zerfalls von cis-(18) ergab 48 % trans-(18), 13 % Dicumyl und 11 % Biphenyl, während die anderen Produkte mit weniger als 1 % Ausbeute gebildet wurden. Weitere Hinweise auf intermediäres cis-(18) bei der Photolyse

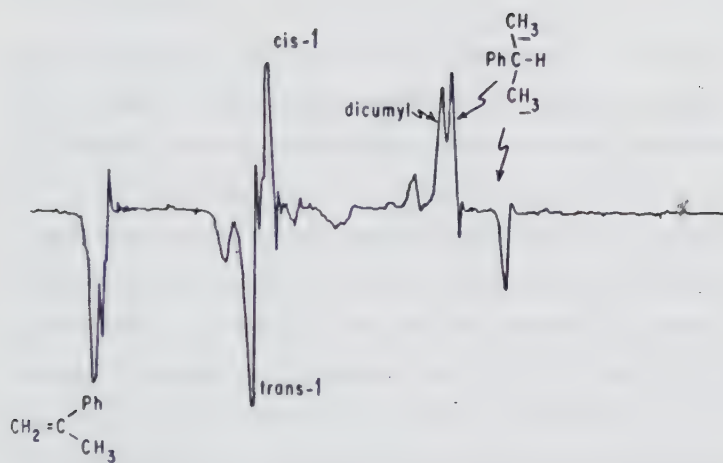


Abb. 14 Alkyl-Bereich des ^1H -CIDNP-Spektrums, das während des thermischen Zerfalls von cis-Phenylazocumol in Benzol bei 40°C aufgenommen wurde¹²²⁾

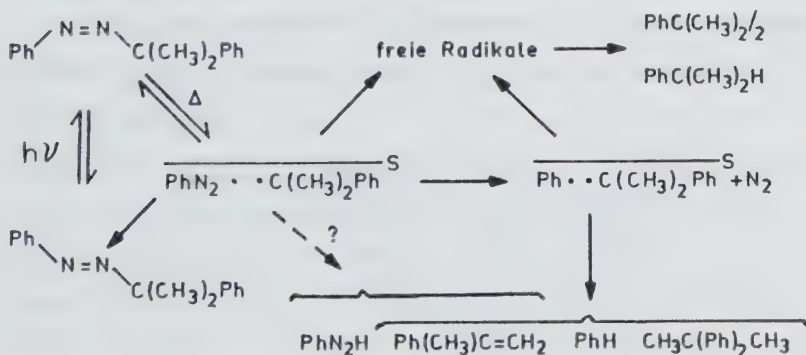
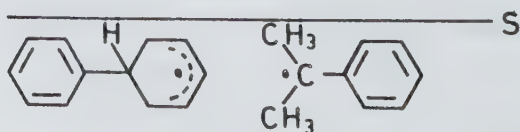


Abb. 15 Zerfallschema von Phenylazocumol (18) in Benzol¹²²⁾

waren die Beobachtungen, daß eine Induktionsperiode von mehreren Minuten für die völlige Entwicklung der CIDNP-Signale auftrat und diese nach Abbruch der Bestrahlung viel länger sichtbar waren, als aufgrund der Kernrelaxationszeiten der Produkte allein zu erwarten wäre. Zusätzlich zeigte die Abnahme der Intensität des Methylsignals von trans-(18), während der Photolyse, daß CIDNP-Emission der normalen Absorption entgegenwirkte, während bei der Thermolyse von cis-(18) die Methylgruppe von trans-(18) negativ polarisiert war. Dies bestätigte die Ergebnisse anderer Autoren, daß der photochemische Prozeß bei einfachen trans-Azoalkanen lediglich die Isomerisierung zur thermisch sehr labilen cis-Verbindung ist (s. 1.4.2.).

In Übereinstimmung mit KAPTEIN's Regeln (16, 17) wurden Cumol und Dicumyl als Entweichprodukte und α -Methylstyrol, 2,2-Diphenylpropan und Benzol als primäre Rekombinationsprodukte eingestuft. Für die Cumol-Signale konnten unkorrelierte Phenylcyclohexadienyl-Cumyl-Radikalpaare (19) verantwortlich gemacht werden, da in Hexadeuterobenzol diese Signale nicht auftraten¹²⁴⁾.

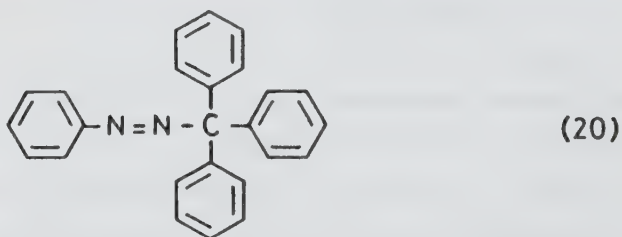


(19)

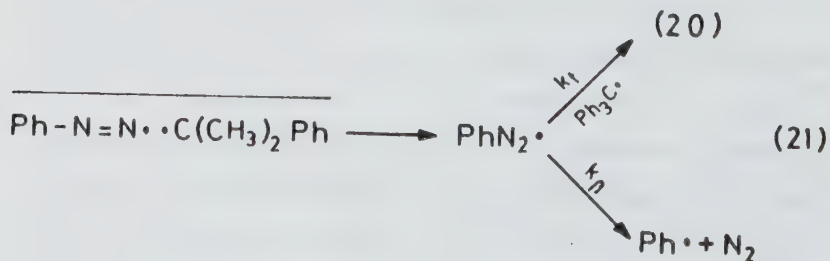
Anhand eines Vergleichs der Signalintensitäten von α -Methylstyrol und trans-(18) mit ihren relativen Ausbeuten zeigten die Autoren, daß α -Methylstyrol ebenso wie Benzol und 2,2-Diphenylpropan nicht direkt aus dem primär gebildeten Phenyl-diaz-enyl-Cumyl-Radikalpaar, sondern aus dem beständigeren Phenyl-Cumyl-Paar hervorging. Als weitere Stütze dieses Schemas erwiesen sich Versuche mit Radikalabfängern. Zusatz von Bromtrichlormethan beeinflusste die Signalintensität von trans-(18) nicht, löschte aber die Signale des α -Methylstyrols fast vollständig. Disproportionierung des Phenyl-diaz-enyl-Cumyl-Paars sollte zu Phenyl-diaz-en, PhN_2H , mit dem NH-Proton in Emission führen. Es wurde jedoch kein Signal gefunden, das dieser Verbindung zugeschrieben werden könnte. Für das Phenyl-diaz-enyl-Radikal wurde ein g-Faktor von ≤ 2.0012 bestimmt¹²²⁾. Als weitere Stütze einer homolytischen Einbindungsspaltung zum Phenyl-diaz-enyl-Cumyl-Radikalpaar erwiesen sich ¹⁵N-^{117,123)} und ¹³C-¹¹⁷⁾ CIDNP-Untersuchungen.

1978 gelang es PORTER und Mitarbeitern¹¹⁷⁾ das Phenyl-diaz-enyl-Radikal aus einer benzolischen Lösung von cis-(18) bei 25 °C durch Zusatz von Triphenylmethyl-Radikal abzufangen. Trans-(18) wurde dabei mit 35 % und das Abfangprodukt, Phenylazotriphenylmethan (20) mit 1.3 % Ausbeute gebildet. Kinetische Untersuchungen zeigten, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von cis-(18) durch einen Zusatz von Triphenylmethyl-Radikal nicht beeinflusst wird. Die in Gegenwart des Abfängers verminderte Ausbeute

an trans-(18) wurde in Übereinstimmung mit den Abfangversuchen



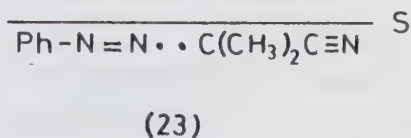
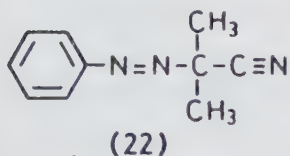
von KOENIG und OWENS⁸¹⁾ bei Perestern auf frei diffundierende und damit abfangbare Phenyl diazenyl-Radikale zurückgeführt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein hinsichtlich des zugesetzten Abfängers modifizierter Zerfallsmechanismus vorgeschlagen (21). Nach der Trennung des Radikalpaars soll der Abfang der Phenyl-diazenyl-Radikale zu (20) mit der β -Spaltung zu Phenyl-Radikal und N_2 konkurrieren.



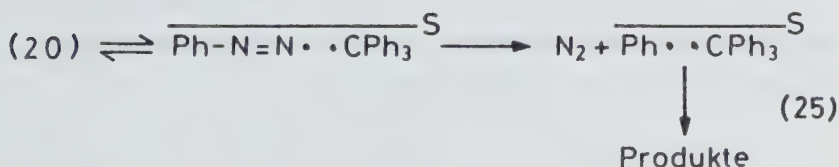
Unter der Annahme eines diffusionskontrollierten Abfangs

($k_t \approx 10^9 \text{ sec}^{-1}$) konnte für die Geschwindigkeitskonstante der β -Spaltung, k_β , ein Grenzwert von $2 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt werden¹¹⁷⁾.

¹⁵N-CIDNP-Spektren des Zerfalls von 2-Phenylazo-2-cyanpropan (22), sowohl der Photolyse des trans- als auch der Thermolyse des cis-Isomeren deuteten auf trans-cis-Isomerisierung und nachfolgenden thermischen Zerfall von cis-(22) über das Radikalpaar (23) als Polarisationsmechanismus hin¹¹⁷⁾. Es gab jedoch keine Hinweise, daß dies der einzige wirksame Mechanismus ist. Direkte Photolyse von trans-(22) zum Radikalpaar (23) wäre denkbar (s. 1.4.2.).

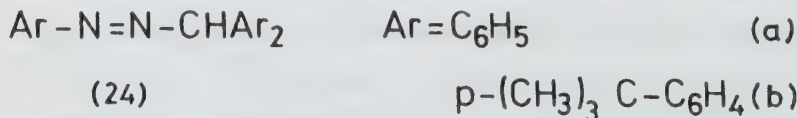


SEIFERT und GERHART¹²⁵⁾ beobachteten bei der Thermolyse (80 °C) von (20) in CCl₄ oder Cyclohexanon ¹H-Emission der Reaktionsprodukte Chlorbenzol bzw. Benzol, und interpretierten diese Nettopolarisationen als Hinweis auf ein intermediäres Phenyl-diazenyl-Trityl-Radikalpaar. KAPTEIN¹¹⁸⁾ wies jedoch darauf hin, daß die Protonenkopplungskonstanten im Phenyl-diazenyl-Radikal wahrscheinlich vernachlässigbar sind und die Polarisationen in den Reaktionsprodukten deshalb eher einem kooperativen Effekt (1.4.1.4.) der beiden vorangehenden Radikalpaare zuzuschreiben ist (25).



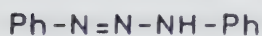
^{15}N -CIDNP-Spektren von (20) bei 60°C in Benzol stimmten mit einem Zerfall von (20) über Phenylldiazenyl-Radikale (25) überein¹¹⁷⁾. GARST und HAMMOND¹²⁶⁾ versuchten vergeblich diese Radikale aus Lösungen von (20) durch zugefügte Triphenylmethyl-Radikale abzufangen. Die hohen Benzol-Ausbeuten bei der Thermolyse von (20) in Toluol bei $60 - 70^\circ\text{C}$ (50 - 58 % Benzol pro mol (20))^{127,128)} wurden auf intermediäre Phenylldiazenyl-Radikale zurückgeführt¹²⁸⁾. Bei einer Tieftemperatur-Photolyse von (20) konnten keine Hinweise auf das cis-Isomere erhalten werden¹¹⁷⁾.

Hinweise auf Einbindungsspaltung des Phenylazodiphenylmethans (24a) erhielten KOPECKY und Mitarbeiter¹²⁹⁾ aus dem

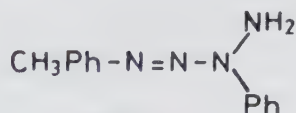


^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse bei 180°C in Hexadecan. Sie beobachteten verstärkte Absorption des CH-Signals von (24a). Beim Erhitzen von äquimolaren Mischungen von (24a) und seinem Tri-tert.-butyl-Derivat (24b) in Hexadecan auf 190°C für eine Halbwertszeit (25 sec) entstanden keine gekreuzten Azoprodukte. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Phenylldiazenyl-Radikal zwar lange genug besteht, um den Primärkäfig verlassen zu können, aber schneller N_2 abgibt, oder Abstraktions- und Additionsreaktionen eingeht als auf ein substituiertes Diphenylmethyl-Radikal von (24b) trifft¹²⁹⁾.

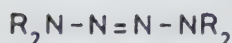
Hinweise auf intermediäre Diazenyl-Radikale wurden auch durch die ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -CIDNP-Spektren des Zerfalls von Diazoaminobenzol (26)¹³⁰⁾, 1-Tetrazenen (27)¹³¹⁾, 2-Tetrazenen (28)¹³²⁾, Pentazadienen (29)¹³³⁾, N-Nitrosoacetanilid (30)¹³⁴⁾, und der Reduktionen und Azokupplungen von Aryldiazonium-Salzen (31) erhalten¹³⁵⁾.



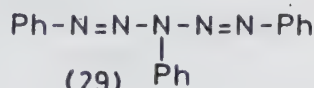
(26)



(27)



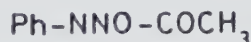
(28)



(29)



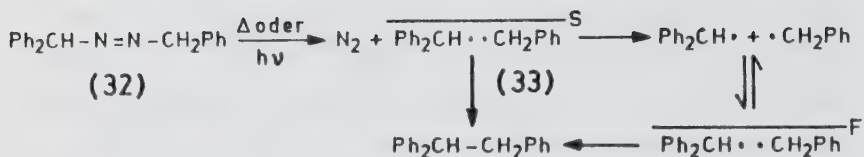
(30)



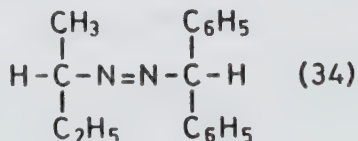
(31)

6.2. Alkyldiazenyl-Radikale

Beim thermischen oder photolytischen Zerfall von Azoverbindungen $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$, deren Reste R und R' stabilisierte Radikale sind, wie z. B. beim 1,1,2-Triphenylazomethan (32)¹³⁶⁾, wurden weder CIDNP-Signale der Azoverbindungen selbst noch solche, die auf intermediäre Diazenylradikale hinweisen, beobachtet, was entweder eine sehr kurze Lebensdauer der Diazenylradikale oder eine konzertierte Spaltung beider C-N-Bindungen anzeigt¹³⁷⁾.

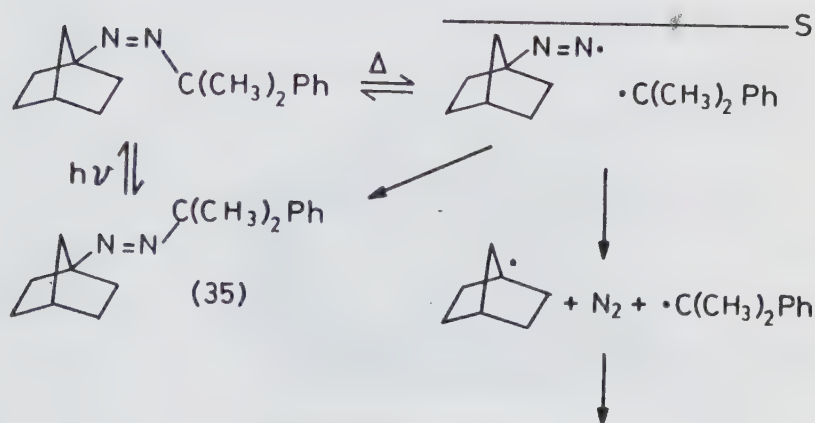


Das läßt auf einen Zerfall über das Radikalpaar (33) schließen, dessen Benzyl- und Benzhydrylradikale nahezu gleiche g-Faktoren, nahe dem Wert für das freie Elektron, haben (1.4.1.3.).



Bei der Thermolyse von (34) bei 120°C in Hexadecan konnten KOPECKY und Mitarbeiter¹²⁹⁾ mehrere CIDNP-Signale feststellen, die Intensität des CH-Signals der Diphenylmethyl-Gruppe nahm jedoch gleichförmig ab. Dies wurde auf die extrem kurze Lebensdauer der 2-Butyldiazanyl-Radikale zurückgeführt, die auf höchstens 10^{-10} s geschätzt wurde (s. auch 1.4.2. und 1.4.3.). Den ersten CIDNP-Hinweis auf ein intermediäres Alkyldiazanyl-Radikal fanden PORTER und Mitarbeiter^{117,123,124)} bei der Photolyse ($\lambda = 366\text{ nm}$) von trans-(35) bei -125°C in Cyclopropan und anschließender Thermolyse des erhaltenen ca. 2:1 Gemisches von cis-:trans-(35) bei -40°C . Aufgrund der ^1H - und ^{15}N -CIDNP-Spektren wurde vermutet, daß (35) über ein 1-Norbornyldiazanyl-Cumyl-Radikalpaar zerfällt, das zu cis- und trans-(35) rekombinieren kann (Abb. 16).

Frühere Untersuchungen ergaben bereits, daß sich 1-Norbornyl- und Cumylradikale hinsichtlich ihrer Stabilitäten wesentlich unterscheiden^{26,138,139} (s. auch 1.4.5.).



Norbornan (5 %), Dicumyl (40 %),
 α -Methylstyrol (% keine Angabe).

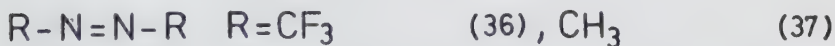
Abb. 16 Zerfallsschema des 1-Norbornylazocumols (35)^{117,123}



Illustration zu einem Märchen von H.C. Andersen im Insel-Taschenbuch 133, Bd. 2, S. 142

1.4.2. Isomerisierung und Racemisierung im Zuge der Thermo- lyse oder Photolyse

Mit Ausnahme von Perfluorazomethan (36)¹⁴⁰⁾ und zwei vor wenigen Jahren berichteten Synthesen von cis-trans-Mischungen^{141, 142)} werden acyclische Azoalkane durch die üblichen Darstellungsverfahren¹⁾ vorwiegend in der trans-Konfiguration gebildet^{25,143,144)}. Die von STEEL und Mitarbeitern auf Azomethan (37)¹⁴⁵⁾ und Azoisopropan (38)¹⁴⁶⁾ erstmals angewandte Methode, die Bestrahlung der trans-Isomeren, ist die heute ausschließlich verwendete Methode der Darstellung von cis-Azoalkanen^{147,148)}.



MILL und STRINGHAM¹⁴⁹⁾ fanden, daß derart gebildete cis-Isomere, z. B. von Azoisobutan (39)¹⁵⁰⁾ und 2,2'-Dicyan-2,2'-azopropan (AIBN) (40), im allgemeinen thermisch instabiler sind als die entsprechenden trans-Isomeren, und dabei in Produkte freier Radikale zerfallen. Sie vermuteten, daß Licht geeigneter Wellenlänge (n, π^* -Bande) lediglich als Isomerisierungsmittel zu den thermisch labilen cis-Isomeren wirkt. Dieser Photoisomerisierungs-Mechanismus wurde zunächst von ENGEL und BARTLETT⁶⁾,

die bei der Photolyse von Azoisobutan (39) eine gute Übereinstimmung der Quantenausbeuten der Isomerisierung und der N_2 -Entwicklung fanden, bestätigt, und später noch für viele symmetrische und unsymmetrische Azoalkane und Arylazoalkane nachgewiesen¹⁵¹⁻¹⁵⁶). Außer N_2 -Eliminierung und trans-cis-Isomerisierung ist bei Azoverbindungen, die ein α -H-Atom haben, bei Bestrahlung mit UV-Licht¹⁵⁷) ebenso wie thermisch (1) Tautomerisierung zu einem Hydrazon möglich.

Bimolekulare H-Abstraktion (s. 1.1.) wie sie bei aromatischen Azoverbindungen¹⁵⁸) und bei Azoestern¹⁵⁹) beobachtet wurde, konnte bei Azoalkanen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden^{160,161}).

$Ph-N=N-R$ $R=C(CH_3)_2$ Ph (18), $C(CH_3)(C_2H_5)Ph$ (41)

$C(CH_3)_3$ (42), Ph (43)

$C(CH_3)_2CH=CH_2$ (44)

Der photochemische Zerfall von trans-(18) wurde von PORTER und MARNETT¹⁵⁵) bei 15 °C und 366 nm in $CDCl_3$ NMR-spektroskopisch verfolgt. Abb. 17 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Zunächst wird nur cis-(18) gebildet. Zerfallsprodukte freier Radikale wie das in Abb. 17 gezeigte Dicumyl entstehen (s. auch Abb. 15) erst später auf Kosten von cis-(18) (Halbwertszeit ca. 1 h bei 15 °C)¹⁵⁵).

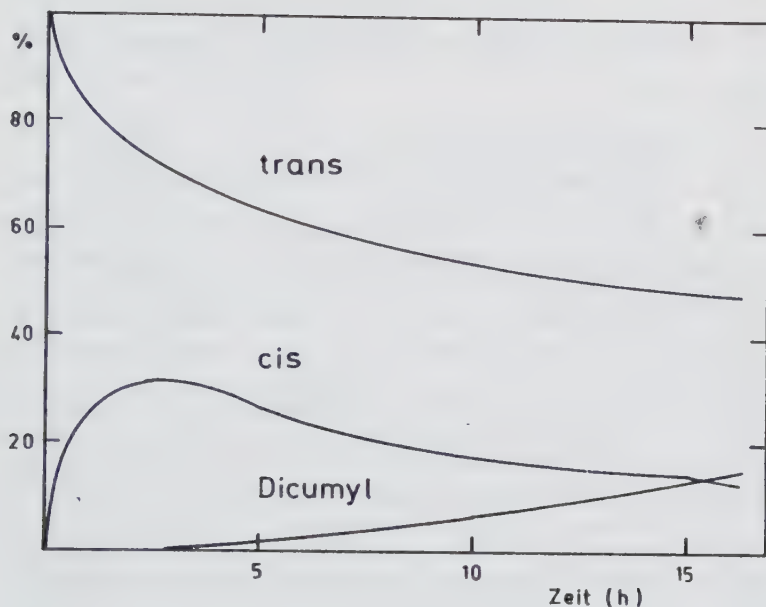


Abb. 17 Photochemische Bildung und thermischer Zerfall des cis-Phenylazocumols (18) bei 366 nm und 15 °C in CDCl_3 in Abhängigkeit von der Zeit¹⁵⁵⁾

PORTER und MARNETT¹⁵⁵⁾ gaben weiterhin an, daß ohne Hinweise auf Radikalbildung bei -78 °C in Pentan sowohl von trans-(18) (366 nm) als auch von cis-(18) (435 nm) ausgehend, photochemisch ein cis-trans-Gleichgewicht mit einem isosbestischen Punkt bei 395 nm erreicht werden kann.

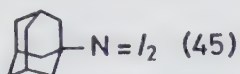
PORTER und FUNK¹⁵⁶⁾ vermuteten, daß der Photozerfall von Arylazoalkanen außer über die instabilen cis-Isomeren auch durch

direkten Zerfall der trans-Isomeren in Radikale möglich ist. Letzteter Mechanismus wurde für (42) aufgrund folgender Befunde vorgeschlagen:

- a) Bestrahlung von trans-(42) bei -85 , 0 und 25°C mit Licht der Wellenlänge 380 nm führte zu einer schnellen trans-cis-Isomerisierung und einer langsamen Umwandlung der photoäquilibrierten Azoverbindung in Produkte freier Radikale.
- b) cis-(42) zerfiel nach schneller cis-trans-Isomerisierung zu den gleichen Produkten.
- c) cis-(42) ließ sich jedoch thermisch lediglich in trans-(42) überführen. Dabei wurde im UV-Spektrum ein isosbestischer Punkt bei 382 nm beobachtet, und das NMR-Spektrum zeigte keine CIDNP-Signale. Dieses Verhalten ähnelt dem thermischen Zerfall von cis-Azobenzol (43), das nichtradikalisch, durch Bindungsrotation oder lineare Inversion der Azobindung, nur zu trans-Azobenzol überführt wird¹⁶²⁾.

PORTER und Mitarbeiter^{155,156)} vermuteten, daß der Mechanismus des thermischen Zerfalls von cis-Azoverbindungen von der Stabilität der entstehenden Radikale abhängt. So sind die Radikale R im Falle der Azoverbindungen (17), (41) und (44), Cumyl-, 2-Phenyl-2-butyl- bzw. Dimethylallyl-Radikale, wesentlich stabiler als die tert.-Butyl- und Phenylradikale der Verbindungen (42) und (43). Während die ersteren bevorzugt über einen Radikalpaar-Mechanismus zerfallen, isomerisieren die letzteren lediglich zu den trans-Isomeren. ENGEL und Mitarbeiter¹⁴⁸⁾ berich-

teten, daß auch die Brückenkopfazoalkane, 1,1'-Azoadamantan (45) und 1,1'-Azonorbornan (46), lediglich trans-cis Isomerisierung eingehen.



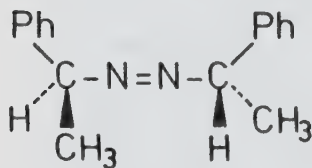
Der Mechanismus, durch den cis- und trans-Azoverbindungen ineinander überführt werden, ist auch heute noch nicht geklärt. Zu berücksichtigen ist, daß dieser Vorgang nur geringe Aktivierungsenergien erfordert, da sogar sperrige Verbindungen, wie z. B. (18) und (41), leicht isomerisiert werden können¹⁶³⁾.

Neuere Ergebnisse deuten auf eine zweistufige Bildung von N_2 nach vorangehender trans-cis-Isomerisierung hin⁷⁴⁾.

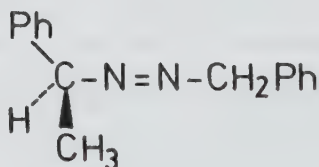
Zerfallen Azoverbindungen über einen Radikalpaar-Mechanismus, so sind aus seinem stereochemischen Verlauf Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Radikalpaares möglich. PORTER und Mitarbeiter^{153,155)} photolysierten optisch aktives trans-2-Phenylazo-2-phenyl-butan (41) in Hexadecan bei 25 °C und 436 nm und fanden, daß bei vorzeitiger Unterbrechung der Reaktion (40 %) 26 % des noch vorhandenen trans-(41) racemisiert waren. Die Photoäquilibrierung bei -78 °C erfolgte ohne Racemisierung. Nach teilweiser Thermolyse von optisch aktivem cis-(41) in Pentan bei 25 °C konnte trans-(41) mit 88.2 % Retention der Konfiguration isoliert werden. Zusatz von Bromtrichlormethan beeinflusste den stereochemischen Verlauf des cis-(41)-Zerfalls nicht, was eine radikalinduzierte Racemisierung ausschließt.

Diese und andere (1.4.1.6., 1.4.3.) Befunde konnten nur durch Einbindungsspaltung zum Phenyldiazenyl- 2-Phenyl-2-butyl-Radikalpaar und Käfigrekombination, die zu racemisiertem (41) führt, erklärt werden¹⁶⁴⁾.

GREENE und Mitarbeiter¹⁶⁵⁾ gaben an, daß beim Zerfall von optisch aktivem 1,1'-Diphenylazoethan (47) bei 105 °C in Benzol und Zusatz des Radikalabfängers 2-Methyl-2-nitrosopropan das



(47)



(48)

Käfigprodukt 2,3-Diphenylbutan nur mit wenig Nettoretention der Konfiguration gebildet wurde. Sie bestimmten $k_{\text{rot}}/k_{-1}=14$, wobei k_{rot} die Geschwindigkeitskonstante der Rotation eines chiralen Radikals um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie der Radikalzentren des Käfigpaars und k_{-1} die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination bedeutet.

KOPECKY und GILLAN¹⁵⁷⁾ gaben für das 1-Phenylethyl-Benzyl-Radikalpaar, das beim einstufigen Zerfall von (48) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 110 °C gebildet wurde, k_{rot}/k_{-1} -Werte von 11 - 16 an.

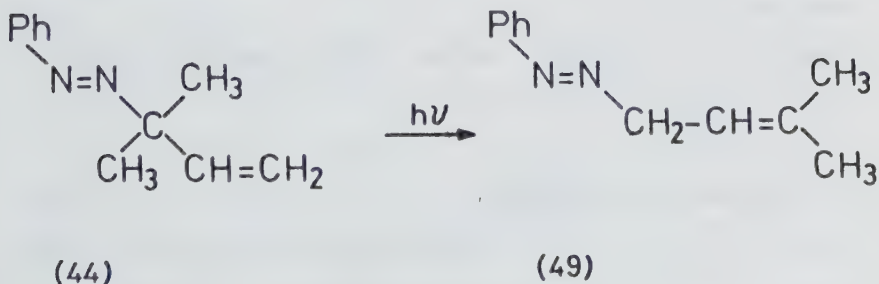
Der hohe Anteil Retention der Konfiguration bei der Bildung von trans-(41) aus cis-(41), 88.2 %, ^{153,155)} könnte dadurch

erklärt werden, daß im Gegensatz zu den Radikalpaaren aus (47) und (48) in diesem Fall das Primärradikalpaar nicht durch ein N_2 -Molekül getrennt ist, welches die Käfigrekombination der Radikale verglichen mit ihrer Rotation verzögert und damit die Racemisierung erleichtern könnte.

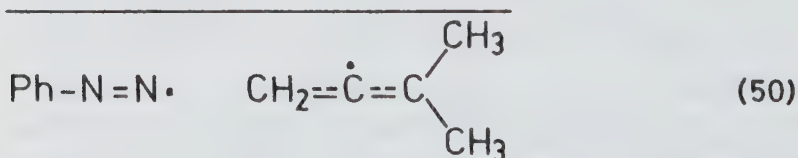
PORTER und MARNETT¹⁵⁵⁾ gaben jedoch an, daß zwei Gesichtspunkte Rückschlüsse auf die relativen Geschwindigkeiten der Racemisierung und der Rekombination erschweren:

- 1) Die Käfigumkehr des Radikal paars kann sowohl zum cis- als auch zum trans-Isomeren erfolgen wie CIDNP-Untersuchungen^{136c)} zeigten.
- 2) cis-trans-Isomerisierung, die mit 100 % Retention der Konfiguration abläuft, könnte mit der Radikalpaar-Bildung konkurrieren.

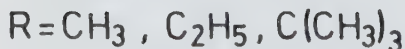
Photolyse (436 nm) der Dimethylallyl- Azoverbindung (44) und Thermolyse des cis-Isomeren in Benzol, Toluol oder Cyclohexan bei 0 °C führte neben Zerfallsprodukten zur allylisomeren Azoverbindung (49), die mit ca. 20 % Ausbeute isoliert werden konnte^{154-156,166)}.



Zusatz des Radikalabfängers 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinnitroxid beeinflusste die Allylisomerisierung nicht. Die Bildung der umgelagerten Azoverbindung (49) aus (44) steht im Gegensatz zum photolytischen und thermischen Verhalten der entsprechenden symmetrischen Dimethylallyl-Azoverbindung, die nur zu Produkten freier Radikale zerfällt¹⁶⁷⁾. Die Annahme, daß diese Isomerisierung durch Einbindungsspaltung und Rekombination im Radikalpaar (50) unter Allylisomerisierung erfolgt, wurde durch CIDNP-Messungen^{136c)} bestätigt. Diese Messungen zeigten auch, daß eine Rekombination des Radikalpaars (50) zur ursprünglichen Azoverbindung (44) erfolgt.

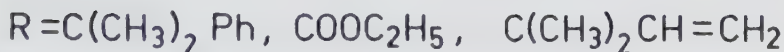


ÅKERMARK und Mitarbeiter¹⁶⁸⁾ schlossen aufgrund der ESR-Spektren, die sie bei der photolytischen Zersetzung der Alkylazodicarboxylate (51) aufnahmen, auf einen zweistufigen Mechanismus:



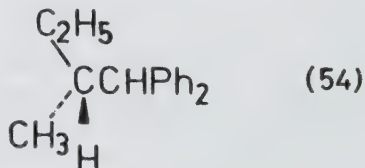
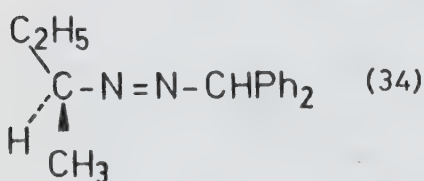
PORTER und Mitarbeiter¹⁶⁹⁾ schrieben jedoch entsprechende ESR-Signale bei der Photolyse von Phenylazoalkanen (52) Hydrazyl-

Radikalen (53) zu, die in einer Nebenreaktion durch Addition von solvensabgeleiteten Radikalen $S\cdot$ an Azoverbindungen entstehen können¹⁷⁰⁾:



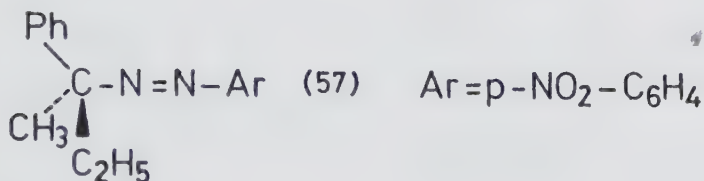
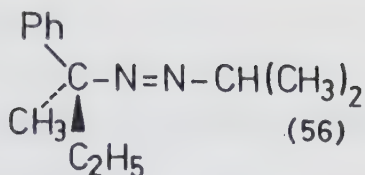
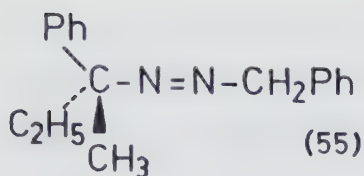
Kontrovers sind die Aussagen über den Zerfall von AIBN (40) bei tiefen Temperaturen^{144,171-174)}. EVANS und Mitarbeiter¹⁷¹⁾ gaben an, daß AIBN in polykristallinem Zustand bei -196°C photolytisch zweistufig zerfällt. Das als Beweis angeführte ESR-Spektrum wurde jedoch in Frage gestellt¹⁷⁵⁾. Weitere Untersuchungen¹⁷²⁻¹⁷⁴⁾ führten DREWER¹⁴⁴⁾ zu der Vermutung, daß der Zerfallsmechanismus von Azoverbindungen abhängig ist vom Medium, in dem die Photolyse durchgeführt wird. So könnte in kristallinem Zustand eine ~~trans-cis~~-Photoisomerisierung behindert sein und statt dessen eine direkte Dissoziation der angeregten Azoverbindung stattfinden. Der zweistufige Zerfall könnte charakteristisch sein für den thermischen Zerfall über das cis-Isomere, während der konzertierte Zerfall durch direkte Photodissoziation erfolgt¹⁴⁴⁾.

Bei der Thermolyse von (-)-(S)-2-Butylazodiphenylmethan (34) in Benzol bei 100 °C erhielten KOPECKY und Mitarbeiter¹²⁹⁾ (-)-(R)-1,1-Diphenyl-2-methylbutan (54) mit 2 % Nettoversion

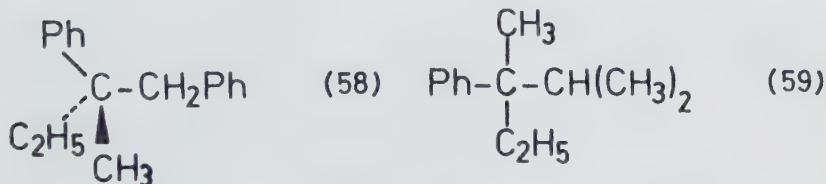


der Konfiguration. In 1 M benzolischer Butanthiol-Lösung stieg die Nettoinversion auf 6 % an, weil kein racemisches Produkt außerhalb des Primärkäfigs gebildet wurde. Bei der Thermolyse von (±)-(34) in Benzol bei 100 °C konnte kein induzierter Zerfall festgestellt werden und der Käfigeffekt wurde zu mindestens 13 % abgeschätzt. Ein schwacher Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels auf die Zerfallsgeschwindigkeit wurde gefunden (s. 1.4.3.). Die Ergebnisse (s. auch 1.4.1.6.) wurden als Hinweise auf Einbindungsspaltung zu Diphenylmethyl- und 2-Butyldiazenyl-Radikalen gewertet.

KOPECKY und Mitarbeiter¹⁷⁶⁾ thermolysierten die Azoverbindungen (-)-(R)-2-Benzylazo-2-phenylbutan (55), (+)-(S)-2-(2-Propyl)-azo-2-phenylbutan (56) und (-)-(R)-2-(p-Nitrophenyl)azo-2-phenylbutan (57), die alle aufgrund des 2-Phenyl-2-butyl-Restes keine Racemisierung durch H-Abstraktion eingehen können. Die Stabilität des zweiten Restes dieser Azoverbindungen nimmt in der angegebenen Reihenfolge, (55) → (57), ab.

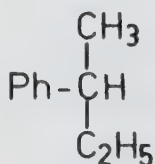


Bei der Thermolyse von (-)-(R)-(55) in Benzol bei 110 °C entstand (+)-(S)-(58) mit 6 % Nettoretention der Konfiguration. In reinem Butanthiol oder in 0.9 M Lösung von Butanthiol in Benzol oder Pentan betrug die Nettoretention 12 %. Das Verhältnis k_{-1}/k_{rot} wurde zu 0.04 - 0.08 bestimmt.

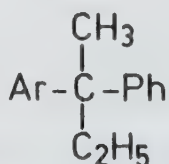


Die Stereochemie des Kombinationsproduktes (59) des Zerfalls von (+)-(S)-(56) in 1 M Lösung von Butanthiol in Benzol bei 100 °C konnte nicht bestimmt, sondern lediglich als optische Reinheit von höchstens 15 % angegeben werden. Das Dispropor-

tionierungsprodukt (60) zeigte jedoch optische Aktivität. Es wurde abgeschätzt, daß der im primären Lösungsmittelkäfig entstandene Teil der Gesamtausbeute an (60), der für die optische Aktivität verantwortlich ist, mit 5 - 9 % Retention der Konfiguration gebildet wurde. Das Verhältnis k_a/k_{rot} , wobei k_a die Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung bezeichnet, wurde zu 0.02 - 0.04 berechnet. Nach 50 % Zerfall des Ausgangsmaterials zeigte wiedergewonnenes (56) keinen Hinweis auf Racemisierung während der Thermolyse.



(60)



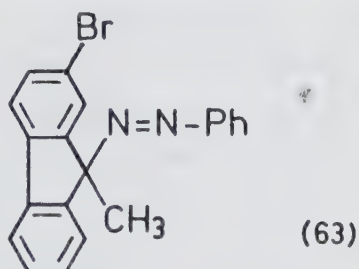
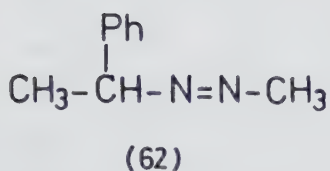
(61)



Ebenso konnte bei der Thermolyse von (-)-(R)-(57) in Diphenyl-ether bei 175 °C nach 3.5 Halbwertszeiten und bei der Photolyse von (+)-(S)-(57) nach 40 % Zerfall in Hexan und 60 % Zerfall in Hexadecan bei 15 °C keine Abnahme der optischen Aktivität festgestellt werden. Auch das Kombinationsprodukt (51), das in 3 % Ausbeute bei der Photolyse in Hexadecan entstand, zeigte keine optische Aktivität.

Die fehlende Racemisierung der optisch aktiven Isomeren von (56) und (57) steht im Gegensatz zur beobachteten Racemisierung bei der Photolyse von optisch aktivem (41)^{153,155) und}

bei der Thermolyse der optisch aktiven Azoverbindungen (62)¹⁷⁷⁾ und (63)¹⁷⁸⁾ (s. auch 1.4.3.), für die eine Einbindungsspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wahrscheinlich



gemacht wurde. Als Hinweis auf Einbindungsspaltung von (57) wurde jedoch die Nichtbildung des Kombinationsprodukts (61) bei der Thermolyse gewertet¹⁷⁶⁾, da aus einem bei einer Zweibindungsspaltung resultierenden 2-Phenyl-2-butyl- p-Nitrophenyl-Radikalpaar sicherlich ein solches Produkt entstanden wäre, wie es bei ähnlichen Radikalpaaren nachgewiesen wurde¹⁷⁹⁾.

1.4.3. Der Viskositätstest

Das Modell des Käfigeffektes (1.3.) als eine Konkurrenz zwischen Käfigreaktion und Diffusion aus dem Lösungsmittelkäfig sagt voraus, daß Käfigeffekte mit steigender Viskosität des Mediums zunehmen. Wenn die Diffusion aufgrund steigender Viskosität langsamer wird, nimmt die Zeitspanne zu, in der zwei Radikale nächste Nachbarn in der Lösung sind (Käfig) und die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion muß ebenfalls zunehmen. Diese Aussage des Käfigmodells diente PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ als Grundlage für ein neues Kriterium zur Entscheidung der Frage, ob Initiatoren wie Peroxide, Perester und Azoverbindungen unter asynchroner oder synchroner Spaltung mehrerer Bindungen zerfallen.

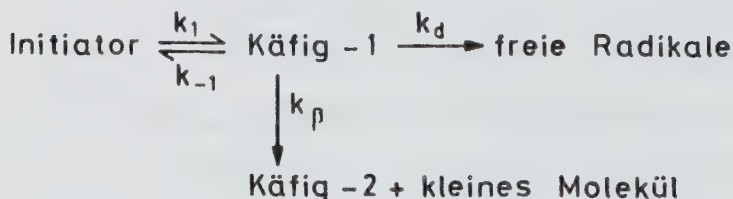


Abb. 18 Allgemeines Schema des Initiatorzerfalls⁷⁹⁾

Sie leiteten ausgehend vom verallgemeinerten Zerfallsschema (Abb. 18) eine Beziehung zwischen der experimentell bestimmbar Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls, k_{beob} , und dem Viskositätskoeffizienten, oder einfacher der Viskosität, η , des Mediums ab.

Nach Abb. 18 ist k_{beob} gegeben durch:

$$k_{\text{beob}} = \frac{k_1 (k_d + k_\beta)}{k_{-1} + k_d + k_\beta} \quad (64)$$

wobei k_1 , k_{-1} , k_d und k_β die Geschwindigkeitskonstanten der Bindungshomolyse (k_1), der Käfigumkehr (k_{-1}), der Trennung des primären Radikalpaars durch Diffusion (k_d) und der β -Spaltung eines Radikals (oder die Summe solcher Prozesse) zum Radikalpaar im Käfig-2 (k_β) bezeichnen.

Wenn f_d , f_β und f_r die Anteile der Käfig-1-Radikalpaare angeben, die auseinanderdiffundieren (65), β -Spaltung (66) und Käfigumkehr (67) eingehen, dann kann die Zerfallskonstante k_{beob} durch (68) formuliert werden.

$$f_d = \frac{k_d}{k_{-1} + k_d + k_\beta} \quad (65)$$

$$f_\beta = \frac{k_\beta}{k_{-1} + k_d + k_\beta} \quad (66)$$

$$f_r = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_d + k_\beta} \quad (67)$$

$$k_{\text{beob}} = k_1 (f_d + f_\beta) \quad (68)$$

Da

$$f_d + f_p + f_r = 1 \quad (69)$$

erfüllt sein muß, folgt

$$f_r = 1 - k_{beob} / k_1 \quad (70)$$

oder

$$k_{beob} = k_1 (1 - f_r) \quad (71)$$

Sowohl die Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität η (72)¹⁸⁰⁾

als auch die der Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten k_d (73)

können in Form einer Arrhenius-Beziehung angegeben werden,

$$\eta = A_v \exp(E_v / RT) \quad (72)$$

$$k_d = A_d \exp(-E_d / RT) \quad (73)$$

wobei E_v und E_d die Aktivierungsenergien für viskosen Fluß bzw. Diffusion und A_v und A_d die entsprechenden Präexponentialfaktoren darstellen.

Nimmt man eine lineare Beziehung zwischen E_v und E_d an (74), so erhält man die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion als Funktion der Lösungsmittelviskosität (75).

$$E_d = \alpha E_v \quad (74)$$

$$k_d = A_d (A_v / \eta)^\alpha \quad (75)$$

Umformung von (64) gibt

$$\frac{1}{k_{\text{beob}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_d} \left(\frac{1}{1 + k_p/k_d} \right) \quad (76)$$

Für den Fall $k_p < k_d$ kann der Klammerausdruck in (76) durch eine konvergierende geometrische Reihe ersetzt werden (77).

$$\frac{1}{1 + k_p/k_d} = 1 - \frac{k_p}{k_d} + \left(\frac{k_p}{k_d} \right)^2 - \left(\frac{k_p}{k_d} \right)^3 + \dots \quad (77)$$

Wenn $k_p = 0$ oder k_p/k_d vernachlässigbar klein ist und wenn man annimmt, daß die Viskosität des Lösungsmittels nur k_d beeinflußt, so erhält man nach Einsetzen von (75) eine lineare Beziehung zwischen $1/k_{\text{beob}}$ und $(\eta/A_v)^\alpha$ (78), die eine qualitative Unterscheidung zwischen einstufigem und zweistufigem Zerfall erlaubt.

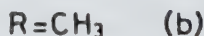
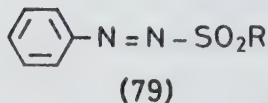
$$1/k_{\text{beob}} = 1/k_1 + (k_{-1}/k_1 A_d) (\eta/A_v)^\alpha \quad (78)$$

Beim einstufigen Zerfall kann eine Käfigrekombination von drei oder mehr Teilchen ausgeschlossen werden ($k_{-1} = 0$), so daß k_{beob} unabhängig von der Lebensdauer des Käfigs und der Viskosität des Lösungsmittels ist ($k_{\text{beob}} = k_1$). Beim zweistufigen Zerfall sollte k_{beob} von der Viskosität des Solvens abhängen, da k_d bei steigender Viskosität abnimmt, so daß die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination zum Initiator-molekül zunimmt.

Als wichtigste Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Kriteriums wurden genannt⁷⁹⁾:

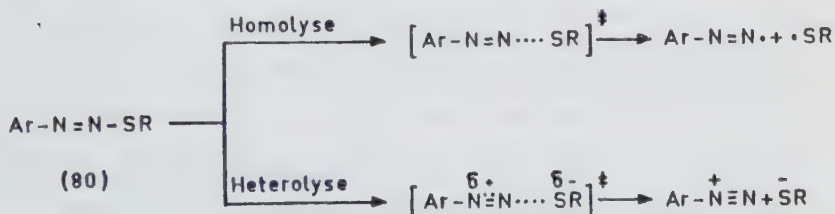
1. Die Viskosität darf nur k_d beeinflussen.
2. Es muß eine Lösungsmittelreihe unterschiedlicher Viskosität aber gleicher Solvatationseigenschaften verwendet werden.
3. Die Aktivierungsenergie der Diffusion muß parallel mit der Viskosität ansteigen.
4. Die Lebensdauer des Radikalpaares muß größer sein als die für die Trennung durch Diffusion erforderliche Zeit (ca. 10^{-10} sec^{78d}).

Auch eine quantitative Auswertung des Viskositätstests ist möglich. Durch Auftragung von $1/k_{\text{beob}}$ gegen $(\eta/A_v)^\alpha$ (78) kann aus dem Ordinatenabschnitt k_1 und mit (71) f_r abgeschätzt werden. Hinweise auf den Zerfallsmechanismus von Azoverbindungen und einigen anderen Initiatoren und Abschätzungen von Käfigeffekten sollen in den folgenden Beispielen die Nützlichkeit, aber auch die Grenzen der Anwendbarkeit dieses einfachen Viskositätstests verdeutlichen.

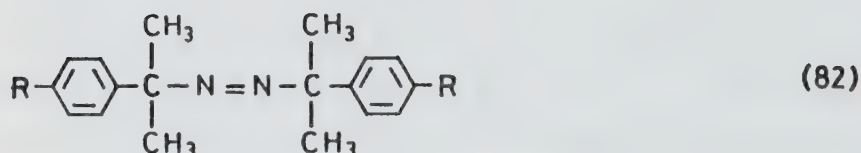
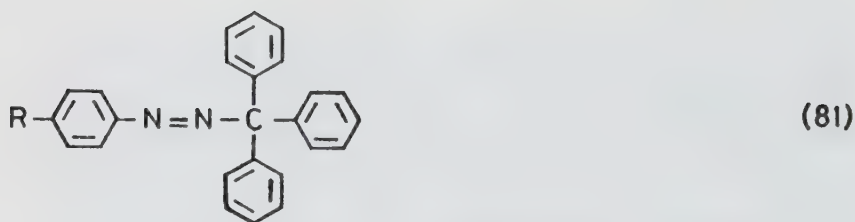


Einen Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels fanden schon ROSENTHAL und OVERBERGER¹⁸¹⁾ beim Zerfall der Azoverbindung (79a). Die Zerfallsgeschwindigkeiten nahmen mit steigender Viskosität des Lösungsmittels ab. Die experimentellen Daten

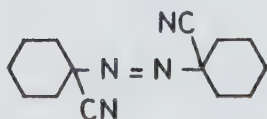
ließen jedoch keine eindeutige Aussage über den Zerfallsweg zu⁴⁾. Produktanalysen der Verbindung (79b) wiesen auf einen homolytischen Zerfall in nichtpolaren Lösungsmitteln⁶⁰⁾ und auf einen heterolytischen Zerfall in polaren Lösungsmitteln⁶⁴⁾ hin. Die Thermolyse von Arylazosulfiden (80) verläuft in n-Hexan etwa fünfmal schneller als in Paraffinöl. In protonischen Lösungsmitteln wurden jedoch sehr hohe Reaktionsbeschleunigungen beobachtet, die auf einen Wechsel des Mechanismus vom homolytischen Zerfall in apolaren, aprotonischen Lösungsmitteln zum heterolytischen Zerfall in protonischen Lösungsmitteln schließen ließen³⁸⁾.



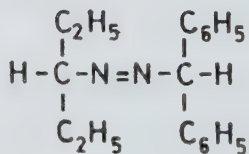
In polaren Lösungsmitteln wird der zu Diazonium- und Sulfid-Ion führende dipolare aktivierte Komplex besser durch Solvation stabilisiert als der vergleichsweise apolare aktivierte Komplex bei der Homolyse.



PRYOR und SMITH^{79, 182)} untersuchten die Viskositätsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von p-Nitro-phenylazotriphenylmethan (NAT) (81, R=NO₂) und Azocumol (82, R=H) in n-Alkanen. Die Auftragung von $1/k_{\text{beob}}$ gegen $(\eta/A_V)^\alpha$ ($\alpha=0.5$) ergab für Azocumol keinen Viskositätseffekt, was für einen Synchronzerfall spricht, während bei NAT die Abnahme von k_{beob} mit steigender Viskosität auf einen Zweistufenzerfall hinweist (Abb. 19).



(83)



(54)

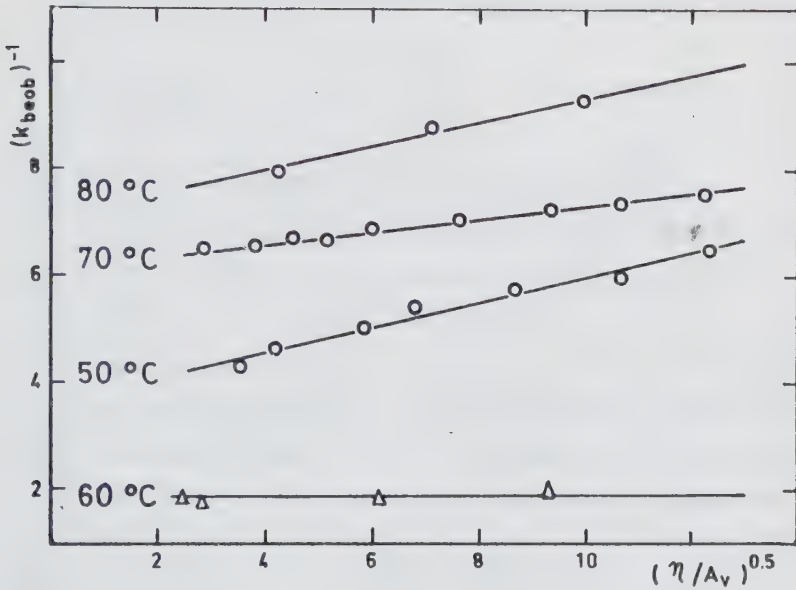


Abb. 19 Viskositätsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von p-Nitrophenylazotriphenylmethan (81, $R=\text{NO}_2$) bei 50, 70 und 80 °C (O) und Azocumol (82, $R=\text{H}$) bei 60 °C (Δ)⁷⁹⁾

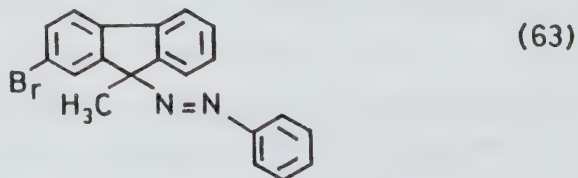
Maßstab für $1/k_{\text{beob}}$: $\times 10^{-4} + 0.5$ bei 50 °C
 $\times 10^{-3} + 4.0$ bei 70 °C
 $\times 10^{-2}$ bei 80 °C

PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ gaben an, daß auch die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Phenylazotriphenylmethans (PAT) (81, $R=\text{H}$) viskositätsabhängig ist.

Folgende f_r -Werte (71) wurden für n-Octan bei 60 °C angegeben⁷⁹⁾: $f_r = 0.22$ (NAT), $f_r = 0.29$ (PAT)

SMITH und EDDY¹⁸³⁾ fanden, daß sich die Zerfallsgeschwindigkeiten des p-Methylazocumols (82, $R=CH_3$) bei 60.3 °C nur wenig mit der Viskosität oder der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (n-Heptan bis Nujol) änderten.

Der zweistufige Zerfall für das Phenylazo-2-brom-9-methyl-9-fluoren (63) wurde von JOHNSON und SELTZER¹⁷⁷⁾ durch die Viskositätsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der racemischer Verbindung bei der Thermolyse und durch Racemisierung der reinen Antipoden von (63) bei teilweiser Thermolyse nachgewiesen (s. auch 1.4.2.).

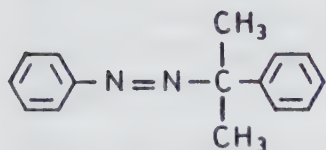


Das Verhältnis k_{rot}/k_{-1} , wobei k_{rot} die Geschwindigkeitskonstante der Rotation des chiralen Radikals bezüglich des Käfigpartners bedeutet, wurde zu 0.94 (n-Heptan) bzw. 0.30 (n-Octadecan) bestimmt.

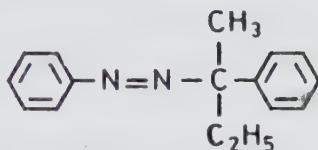
PORTER und Mitarbeiter fanden für das Phenylazocumol (18)^{122,155)} und das Phenylazo-2-phenyl-2-butan (41)¹⁵³⁾ neben anderen Hinweisen (s. 1.4.1., 1.4.2.) auf den zweistufigen Zerfall auch, daß bei der Photolyse die Quantenausbeuten viskositätsabhängig waren.

Für (41) wurden folgende Anteile an Käfigrekombinationsprodukt f_r (71) angegeben¹⁵³⁾:

$f_r = 0.29$ (n-Octan, 25 °C) und $f_r = 0.52$ (n-Hexadecan, 25 °C).



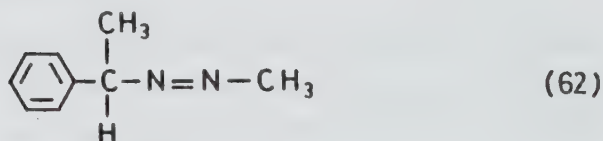
(18)



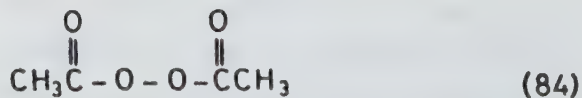
(41)

KODAMA¹⁸⁴⁾ schloß aus der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten für das Verschwinden von Azomethan (67) bei der Photolyse (366 nm) auf eine reversible Spaltung von nur einer C-N-Bindung. Jedoch ergab eine Variation von 60 % in der Lösungsmittelviskosität (n-Hexan zu n-Octan) keine Änderung der Quantenausbeute, was von PORTER und Mitarbeiter¹⁵³⁾ als Argument gegen einen zweistufigen Zerfall angeführt wurde. KODAMA's¹⁸⁴⁾ Ergebnisse wurden von NODELMAN und MARTIN¹⁸⁵⁾ in eine Diskussion semiempirischer Diffusionsgleichungen einbezogen und neu interpretiert. Auch die Quantenausbeuten beim photolytischen Zerfall des symmetrischen 1,1'-Dicyan-azocyclohexans (83) waren unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels¹⁸⁶⁾. KOPECKY und Mitarbeiter¹²⁹⁾ fanden bei der Thermolyse des 2-Butylazodiphenylmethans (54) bei 77.6 °C, daß die Geschwindigkeitskonstante in Hexadecan ca. 8 % kleiner war als die in n-Octan.

Die Ableitung der Gleichung (78) setzte voraus, daß $k_\beta < k_d$. Bei $k_\beta > k_d$ kann die β -Spaltung einen Einfluß der Lösungsmitteviskosität maskieren und der Initiator scheint anhand des Viskositätstests zur Kategorie der Mehrbindungsinitiatoren zu gehören⁷⁹⁾. So schlossen SELTZER und Mitarbeiter¹⁷⁸⁾ aus der Geschwindigkeit des Zerfalls und der Geschwindigkeit, mit der die optische Aktivität abnahm, auf einen zweistufigen Zerfall des 1-Phenylethylazomethans (62).



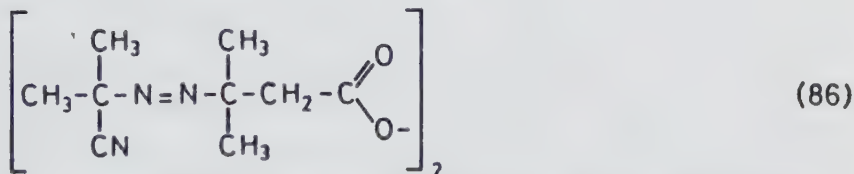
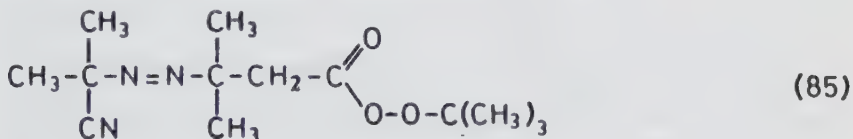
Es zeigte sich jedoch keine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels, Hexadecan und Nujol bei 162 °C, was durch rasche Spaltung des intermediären Diazenylradikals erklärt wurde.



Messungen des Viskositätseinflusses auf den Zerfall von Acetylperoxid (84)¹⁸⁷⁾ zeigten, daß in diesem Fall k_β und k_d von vergleichbarer Größe sein müssen⁸³⁾. Durch Anwendung des Viskositätstests und Kombination mit ¹⁸O-Scrambling-Daten bestätigten PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ dieses Ergebnis. Ihre Daten zeigten, daß eine weitere wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit des Viskositätstests, die Konstanz von k_1 bezüglich der Viskosität

des Mediums (s. (77) und (78)), zumindest nicht immer erfüllt ist¹⁸⁸⁾.

Der Viskositätstest (Lösungsmittel: n-Alkane) wurde von SCHULZ und Mitarbeiter¹⁸⁹⁾ auch erfolgreich bei der Untersuchung des Zerfallsmechanismus von β -Azoacylperoxiden, (85) und (86), eingesetzt, die im Molekül zwei verschiedene, zum homolytischen Zerfall neigende Gruppierungen enthalten.



Kontrovers bleibt die Frage der Größe der Proportionalitätskonstante α (78). PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ fanden, daß die reziproken Zerfallsgeschwindigkeiten von p-Nitrophenylazotriphenylmethan (NAT) (81, $\text{R}=\text{NO}_2$) (Abb. 19) und einer Reihe von Perestern und Peroxiden in n-Alkanen und 1-Olefinen bei Temperaturen von 50–130 °C gut mit der Quadratwurzel der Viskosität, $\eta^{0.5}$, korrelierten. Ihre frühere Arbeit¹⁸²⁾ zeigte aber für NAT und Acetylperoxid (84) bei 60 °C auch eine gute Übereinstimmung mit η ¹⁹⁰⁾. Eine Quadratwurzelbeziehung wurde von EIRICH⁸³⁾ für den speziellen Fall des Acetylperoxid-Zerfalls und von KOENIG¹⁹¹⁾ für Käfigeffekte allgemein abgeleitet. KOENIG¹⁹¹⁾

machte aber die Konzession, daß in bestimmten Bereichen der Viskosität $\eta = 1.0$ durchaus zutreffend sein könnte, worauf auch andere Autoren^{192,193)} hinwiesen. Ein Modell von NOYES^{78d)} sah eine lineare Verknüpfung der reziproken Käfigeffekte, $1/f$, mit der Fluidität, $1/\eta$, vor. Jedoch sollte nach diesem Modell in fluiden Solventien ein zusätzlicher Term, $(1/\eta)^{0.5}$, wichtig werden⁷⁶⁾.

LORAND⁷³⁾ trug Daten zusammen, die aus Untersuchungen von Produkt- und Quantenausbeuten sowie Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Viskosität des Mediums gewonnen wurden, und untersuchte die Auftragungen von $1/f$ gegen $1/\eta$ und gegen $(1/\eta)^{0.5}$ auf ihre Linearität hin. KOENIG und FISCHER⁷⁶⁾ diskutierten die Viskositätsabhängigkeit von Käfigeffekten anhand des NOYES-Modell^{78d)}.

Die Ergebnisse beider Untersuchungen^{73,76)} zeigten, daß in einem Viskositätsbereich von $\eta = 0.2 - 46.5$ cP, der durch n-Alkane (C-Zahl 5 - 18) und Isooctan-Nujol-Mischungen (0 - 100 % Nujol) abgedeckt wurde, $1/f$ gegen $1/\eta$ -Auftragungen zwar im Viskositätsbereich $\eta = \text{ca. } 0.5 - 10$ cP nahezu linear waren, aber im niederviskosen Bereich ($\eta < 0.5$ cP) kleinere und im hochviskosen Bereich ($\eta > 10$ cP) größere Käfigeffekte auftraten, als aufgrund der Viskosität allein zu erwarten wären. Durch $1/f$ gegen $(1/\eta)^{0.5}$ -Auftragungen konnte zwar der lineare Bereich auf $\eta = \text{ca. } 0.5$ cP - 30 cP ausgedehnt werden, jedoch mußten dafür größere Abweichungen im niederviskosen Bereich

als bei den entsprechenden $1/f$ gegen $1/\eta$ -Auftragungen in Kauf genommen werden. Daten, die in höher viskoser Medien ($\eta > 30$ cP) erhalten wurden¹⁹⁴⁾, konnten durch beide Beziehungen nicht in Übereinstimmung gebracht werden.

SZWARC¹⁹³⁾ und NOYES^{78d)} wiesen darauf hin, daß niederviskose Solventien auch leicht flüchtig sind und daher in den Bereich zwischen den Radikalen einzudringen suchen, was die Annäherung der Radikale erschwert und damit den Käfigeffekt verringert. Bei den von LORAND⁷³⁾ und KOENIG und FISCHER⁷⁶⁾ zusammengestellten Reaktionen sowie auch bei neueren Untersuchungen von LORAND^{80,195)} und KOENIG^{81,196,197)} über den Einfluß der Viskosität auf Käfigeffekte wurden im allgemeinen langkettige Paraffine und Mineralöle, die Polymeren ähneln, eingesetzt, um hohe Viskositäten zu erreichen. NORTH¹⁹⁸⁾ wies in seinem Review über Diffusionseffekte ausdrücklich darauf hin, daß sich die Diffusion kleiner Moleküle in viskosen Medien, die durch Zusätze von Polymeren zu normalen Solventien hergestellt werden, nicht sehr von der Diffusion im fluiden Solvens selbst unterscheidet. Die Trennung der Radikalpaare durch Diffusion sollte also leichter erfolgen als aufgrund der STOKES-EINSTEIN-Viskosität des Mediums zu erwarten wäre. Bestimmungen von Käfigeffekten in sehr unterschiedlichen Medien¹⁹⁹⁾ bestätigten diese Aussage von NORTH¹⁹⁸⁾.

PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ fanden beim Zerfall von NAT (81, $R=NO_2$) im System Benzol-Polystyrol nicht die aufgrund der Viskosität der Lösung erwartete Abnahme der Geschwindigkeitskonstante gegenüber

dem Zerfall in reinem Benzol (Tab. 2).

Tab. 2. Einfluß eines Polystyrol-Zusatzes zur benzolischen Lösung von NAT (81, $R=NO_2$) auf k_{beob} bei 60 °C⁷⁹⁾

Solvens	η relativ	k_{beob} relativ
Benzol	= 1.0 ^{a)}	= 1.0
Benzol + Polystyrol	8.7	1.02

a) absolute Viskosität 0.392 cP bei 60 °C⁷⁹⁾

Weiterhin wurden bei perhalogenierten und aromatischen Solventien Abweichungen vom viskositätsbedingten Verhalten festgestellt²⁰⁰⁾. Bei den perhalogenierten Solventien, besonders CCl_4 , wurde ein Einfluß der relativ großen Molekulargewichte vermutet, während bei aromatischen Solventien Hinweise auf eine reversible Komplexierung von Radikalen durch das Solvens gefunden wurden. Solventien, die sich hinsichtlich Struktur und Solvatationsfähigkeit stark unterscheiden, eignen sich nicht für einen Viskositätstest²⁰¹⁾. NELSEN und BARTLETT⁵⁾ zeigten dies anhand des Einflusses verschiedener Solventien auf den Käfigeffekt beim thermischen Zerfall von Azocumol (82, $R=H$). Durch Auftragung von $R=k_d/k_c$ gegen $(\rho/\eta)^{-1}$, wobei unter c die Reaktionen innerhalb des Käfigs zu verstehen sind und ρ die Dichte bedeutet, wurde keine eindeutige Abhängigkeit des Käfigeffektes von der Viskosität des Solvens gefunden (Abb. 20).

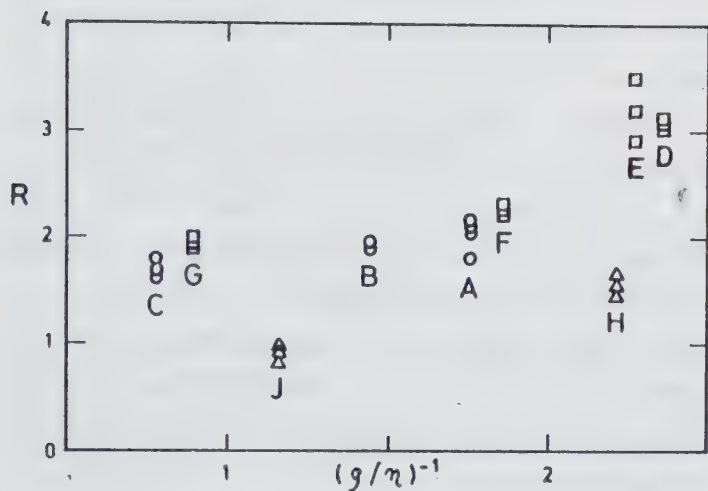
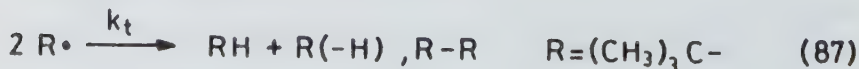


Abb. 20 Lösungsmiteleinfluß auf den Käfigeffekt von Azocumol (82, R=H) beim thermischen Zerfall bei 62.5 °C;
 ○ = gesättigte Kohlenwasserstoffe: Methylcyclohexan (A), Cyclohexan (B), n-Dodecan (C); □ = aromatische Kohlenwasserstoffe: Toluol (D), Benzol (E), Cumol (F), Tetralin (G); △ = Chlorbenzol (H), Nitrobenzol (J)⁵⁾.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß verlässliche Aussagen über den Mechanismus eines Initiatorzerfalls und Käfigeffekten allgemein anhand des Viskositätstests von PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ nur in Solventien mittlerer Viskosität, ca. 0.2 - 30 cP, ähnlicher Struktur und Solvatationseigenschaften, wie z. B. n-Alkanen, zu erwarten sind.

Abweichungen bedingt durch die Annahme von vernachlässigbarem k_{β} , könnten z. B. mit Hilfe einer der nichtlinearen Gleichungen, aus denen Gleichungen (78) abgeleitet wurde, korrigiert werden⁷⁹⁾. Auch könnten verschiedene α -Werte verwendet werden. PRYOR²⁰²⁾ bestimmte durch Diffusionsexperimente, in denen Benzol in n-Alkanen als Modell für das Radikalpaar im Käfig diente, α zu 0.72 und berechnete aus Literaturdaten für Toluol und Iod α -Werte von 0.74 bzw. 0.76. KOENIG¹⁹⁶⁾ erhielt mit $\alpha = 0.75$ gute Produktausbeute-Viskositäts-Korrelationen für den Zerfall von tert.-Butylperestern. JOHNSON und SELTZER¹⁷⁷⁾ fanden beim Zerfall von (63) in n-Alkanen eine bessere Übereinstimmung mit $\alpha = 0.472$ als mit $\alpha = 0.5$.

Einen Einfluß der Kettenlänge von n-Alkanen und Alkenen auf die Geschwindigkeitskonstante k_t der Reaktion von tert.-Butylradikalen bzw. allylartigen Radikalen miteinander (87), die Geschwindigkeitskonstanten nahmen bei gleichen Viskositäten (Variation der Temperatur) mit der Kettenlänge zu, konnten SCHUH und FISCHER²⁰³⁾ durch Korrektur der STOKES-EINSTEIN-Gleichung berücksichtigen, indem sie einen Mikroreibungsfaktor f einführten, der die Molekülgrößen von gelösten Teilchen und Solvens verbindet (88).



$$D = \frac{k_B T}{6 \pi r \eta f} \quad (88)$$

D = Diffusionskoeffizient

r = Diffusionsradius der Radikale

k_B = Boltzmann-Konstante

Verbesserungen quantitativer Modelle²⁰⁴⁾, z. B. könnten die endliche Größe und irreguläre Form realer Moleküle, Störungen der Käfigregion und bevorzugte Orientierungen von Radikalen^{203,205)} berücksichtigt werden, und auch Computersimulationen²⁰⁶⁾ könnten zu einer umfassenderen Theorie der Viskositätsabhängigkeit von Käfigeffekten beitragen.

1.4.4. Das Aktivierungsvolumen

1.4.4.1. Bestimmung des Aktivierungsvolumens durch Variation des äußeren Drucks

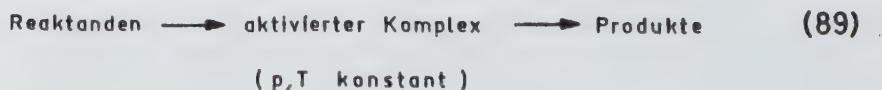
Druckuntersuchungen ergänzen die Anwendung der Lösungsmittelviskosität als Hinweis auf den Zerfallsmechanismus eines Initiators und geben Informationen in Fällen, wo der Viskositätstest nicht angewendet werden kann, z. B. beim Zerfall von cyclischen Azoalkanen²⁰⁷⁾. Steigender Druck erhöht die Viskosität von Lösungsmitteln in angenähert exponentieller Weise. (Eine Druckerhöhung um 1 kbar verdoppelt die Viskosität der meisten Flüssigkeiten²⁰⁸⁾, was zu einer Verzögerung der Dif-

fusion und damit zu einer Abnahme der beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten führt, unter der Voraussetzung, daß Käfigumkehr (s. Abb. 18) stattfinden kann. Der Effekt ist ähnlich dem des Viskositätstests mit zwei wichtigen Unterschieden:

- a) Das Medium muß nicht variiert werden, um eine Viskositätsänderung zu erreichen.
- b) Alle homolytischen Zerfallsreaktionen, ob ein- oder zweistufig, sind durch den Druck etwas verzögert, da die Übergangszustände gedehntere Bindungen als die Ausgangszustände aufweisen und deshalb auch leichter komprimierbar sind.

Einbindungsspaltung ohne Käfigumkehr läßt sich aufgrund der Aktivierungsvolumina ebenso wenig wie mit Hilfe des Viskositätstests von einer Zweibindungsspaltung unterscheiden²⁰⁹⁾.

Nach der Theorie des Übergangszustandes ist die Geschwindigkeitskonstante k einer Einschrittreaktion (89) durch Gleichung (90) gegeben²¹⁰⁾,



$$k = K \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \frac{\pi f_R}{f^\ddagger} \quad (90)$$

wobei K = Transmissionskoeffizient, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein aktivierter Komplex in seine Produkte zerfällt

k_B = Boltzmann-Konstante

T = absolute Temperatur

h = Planksche Konstante

$\Delta G_p^\ddagger$ = molare freie Standardaktivierungsenthalpie

R = allgemeine Gaskonstante

$f_R, f^\ddagger$ = Aktivitätskoeffizienten der Reaktanden bzw. des aktivierten Komplexes

bedeuten.

Es ist üblich, die Standardzustände so zu wählen, daß bei unendlicher Verdünnung der Reaktionsmischung die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 werden. Sie müssen jedoch bei ionischen Reaktanden in Betracht gezogen werden. Der Wert des Transmissionskoeffizienten K wird für Reaktionen in Lösung gewöhnlich als 1 angenommen.

Mit diesen Vereinfachungen gibt die partielle Differentiation der logarithmischen Form von (90) nach dem Druck p bei konstanter Temperatur T (91)

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{-\Delta G_p^\ddagger}{RT} \right) \quad (91)$$

und Substitution der thermodynamischen Beziehung (92) in für den Aktivierungsvorgang umgeschriebener Form die Gleichung (93),

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (92) \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_p^\ddagger}{RT} \quad (93)$$

die das Aktivierungsvolumen $\Delta V_p^\ddagger$ mit der Druckvariation der Geschwindigkeitskonstanten k verknüpft.

Gleichung (93) ist nur gültig, wenn die Geschwindigkeitskonstante k in druckunabhängigen, z. B. molalen, Konzentrations-einheiten angegeben wird²¹¹⁾.

Im folgenden Text wird $\Delta V_p^\ddagger$, wenn nicht anders vermerkt, als $\Delta V^\ddagger$ bezeichnet.

Während ein Temperaturanstieg die Geschwindigkeit einer chemischen Elementarreaktion erhöht, kann eine Drucksteigerung entweder eine Beschleunigung ($\Delta V^\ddagger < 0$) oder Verlangsamung ($\Delta V^\ddagger > 0$) verursachen:

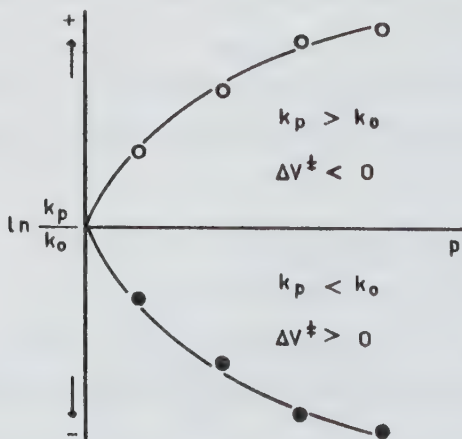


Abb. 21 Zwei extreme Einflüsse des Drucks auf chemische Reaktionen²⁰⁸⁾.

Übergangs- und Grundzustand einer Reaktion weisen gewöhnlich verschiedene Kompressibilitäten auf. Eine Druckänderung kann

auch die Wechselwirkung zwischen den Reaktanden im Übergangszustand und dem Lösungsmittel und damit die Natur des Übergangszustands selbst ändern, so daß $\Delta V^\ddagger$ meist druckabhängig ist²¹²⁾.

Eine Vorzeichenänderung von $\Delta V^\ddagger$ wurde bei hohen Drücken nur gefunden, wenn die Geschwindigkeitskonstante k durch mehrere konkurrierende Reaktionen beeinflusst wurde oder wenn die Diffusion der Reaktanden einen wichtigen Faktor bei der Geschwindigkeitsbestimmung darstellte. So dominiert z. B. beim photolytischen Zerfall von Benzoylperoxid bei tiefen Drücken der durch Druck verlangsamte unimolekulare Zerfall, während bei höheren Drücken ein durch Druck beschleunigter induzierter Zerfall überwiegt²¹³⁻²¹⁵⁾. Die getrennte Bestimmung ergab für den unimolekularen Zerfall $\Delta V^\ddagger = + 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und für den induzierten Zerfall $\Delta V^\ddagger = - 15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ²¹⁶⁾. Bimolekulare Reaktionen können bei genügend hohen Drücken diffusionskontrolliert werden^{208,217)}.

Aktivierungsvolumina werden gewöhnlich beim Druck Null ($\Delta V^\ddagger_0$) angegeben. Für alle praktischen Zwecke stimmt aber der Wert bei $p = 1 \text{ atm}$ hinreichend überein. Da das funktionelle Verhalten von $\ln k(p)$ nicht bekannt ist, muß $\Delta V^\ddagger_0$ aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten angenähert werden. Hinzu kommt, daß die Abhängigkeit von $\ln k$ von p bei $p = 0$ am größten ist, so daß auch die Unsicherheit in $\Delta V^\ddagger_0$ bei $p = 0$ am größten ist. Im einfachsten Fall wird $\Delta V^\ddagger_0$ aus dem Anstieg der

Auftragung von $\ln k$ gegen p bestimmt²¹⁸⁾. Bezeichnet man die Geschwindigkeitskonstanten bei $p_1, p_2, \dots, p_n$ mit $k_1, k_2, \dots, k_n$, so kann $\Delta V^\ddagger_0$ durch Auftragung von $\ln (k_{n+1}/k_n)$ gegen $1/2 (p_n + p_{n+1})$ und Extrapolation auf $p = 0$ erhalten werden^{221, 222)}. Oft werden auch quadratische Beziehungen, gewöhnlich der Form angewendet^{221, 223)}.

$$\ln k = a + bp + cp^2 \quad (94)$$

Die Beziehung (94) wird verständlich, wenn man $\Delta V^\ddagger(p)$ nach einer TAYLOR-Reihe entwickelt:

$$\Delta V^\ddagger(p) = \Delta V^\ddagger_0 + p \left(\frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial p} \right)_{p=0} + \frac{1}{2} p^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta V^\ddagger}{\partial p^2} \right)_{p=0} + \dots \quad (95)$$

Einige semiempirische Beziehungen wurden vorgeschlagen und in speziellen Fällen erfolgreich angewendet²²⁴⁾.

Das Aktivierungsvolumen kann näherungsweise als Resultierende zweier Beiträge betrachtet werden²²¹⁾:

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V^\ddagger_R + \Delta V^\ddagger_S \quad (96)$$

$\Delta V^\ddagger_R$, die Volumenänderung durch die sich ändernden Wechselwirkungen der Reaktanden untereinander zum Übergangszustand hin und entsprechend $\Delta V^\ddagger_S$, die Volumenänderung durch die sich ändernden Wechselwirkungen der Reaktanden mit dem Solvens.

$\Delta V^\ddagger_R$ stellt im wesentlichen die Änderung des VAN DER WAALS-Volumens dar, die hauptsächlich durch Änderungen der Bindungslängen und nichtbindenden Wechselwirkungen (z. B. Gruppen-

häufung) im gleichen Molekül verursacht wird. Weitere Beiträge können z. B. aus Ringschluß und -öffnung resultieren.

$\Delta V_S^\ddagger$, die Volumenänderung der Solvenshülle, die die Reaktanden umgibt, wird durch Änderungen der Ladungsverteilung (Elektrostriktion) beeinflußt. Die größten Beiträge hierzu liefern die Bildung und Zerstörung von elektrostatischen Ladungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Eine Interpretation der gemessenen Aktivierungsvolumina kann gewöhnlich nur erfolgen, wenn eine der beiden Komponenten, $\Delta V_R^\ddagger$ und $\Delta V_S^\ddagger$, wenigstens näherungsweise aus anderen experimentellen Befunden bekannt ist, oder als vernachlässigbar klein angenommen werden kann. So werden z. B. in nichtpolaren Reaktionen, die ohne Bildung oder Spaltung von Wasserstoffbrücken ablaufen, Solvationseffekte gewöhnlich als vernachlässigbar klein angenommen. Die Größenordnung dieser verschiedenen Einflüsse auf das Aktivierungsvolumen ist in Tab. 3 angegeben^{208,217,223}. Obwohl der Einfluß des Drucks auf die Geschwindigkeit von Reaktionen in Lösung zum ersten Mal 1892²²⁵) gemessen wurde, waren die Ergebnisse solcher Untersuchungen erst in den letzten Jahren bei der Aufklärung und Bestätigung von Reaktionsmechanismen hilfreich. Die Gründe hierfür sind in der Problematik der Hochdruck-Technik und in der Interpretation der experimentellen Daten zu suchen. Homolytische Zerfallsreaktionen wurden bei hohem Druck meist nur hinsichtlich der Initiierung von Polymerisationen durch freie Radikale untersucht²²⁶).

Tab. 3 Beiträge der wichtigsten mechanistischen Prozesse
zu $\Delta V_O^\ddagger$ 208, 217, 223)

Vorgang	Beitrag zu $\Delta V_O^\ddagger$ (cm ³ /mol)
Bindungsspaltung	5 bis 10
Bindungsdeformation	~0
Bindungsbildung	-5 bis -10
Substitution	-5
Diffusionskontrolle	> +20
Cyclisierung	~0
sterische Hinderung	0 bis -5
Ionisierung	-10 bis -30
Neutralisation	10 bis 20
Ladungsverteilung	5 bis 10

Während eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 2 - 4 gewöhnlich durch eine Temperaturänderung von 10 °C erreicht werden kann, sind wesentlich größere Druckänderungen für den gleichen Effekt erforderlich (Tab. 4 für $\Delta V_O^\ddagger = \pm 40 \text{ cm}^3/\text{mol}$)²²⁷⁾ .

Tab.4 Erforderlicher Druck für eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor 3²²⁷⁾

$\Delta V^\ddagger$ (cm ³ /mol)	p (atm)
5	5800
10	2900
25	1200
40	700

Einige Autoren wiesen auf eine Parallelität der Aktivierungsparameter $\Delta V_p^\ddagger$, $\Delta S_p^\ddagger$ und $\Delta H_p^\ddagger$ hin²²⁸⁾. Änderungen der Aktivierungsenthalpien und -entropien mit dem Druck werden primär von den Werten des Aktivierungsvolumens und seines Temperaturkoeffizienten kontrolliert (97, 98)²¹⁷⁾.

$$\left(\frac{\partial \Delta S_p^\ddagger}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Delta V_p^\ddagger}{\partial T} \right)_p \quad (97)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_p^\ddagger}{\partial p} \right)_T = \Delta V_p^\ddagger - T \left(\frac{\partial \Delta V_p^\ddagger}{\partial T} \right)_p \quad (98)$$

Die Untersuchungen zeigten, daß der Temperaturkoeffizient gewöhnlich ebenso wie das Aktivierungsvolumen selbst bei steigendem Druck gegen Null tendiert und daß beide, von wenigen Ausnahmen abgesehen, das gleiche Vorzeichen haben²¹⁷⁾.

In einigen Arbeiten²²⁹⁾ wurde vermutet, daß die Aktivierungsparameter bei konstantem Volumen leichter interpretierbar sind als die entsprechenden Aktivierungsparameter bei konstantem Druck.

Auch durch Vergleich von $\Delta V_o^\ddagger$ mit ΔV_o^o , der Differenz der partiellen Standardvolumina von Produkten und Reaktanden, lassen sich Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen^{217, 219)}.

Aktivierungsvolumina bei homolytischen Spaltungsreaktionen

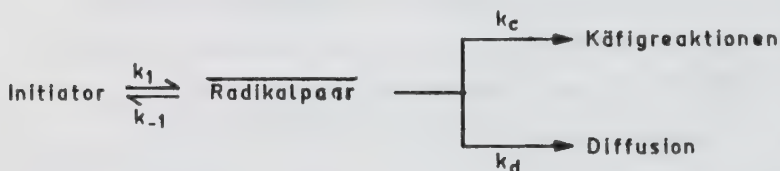


Abb. 22 Schema des Initiatorzerfalls²²⁷⁾ (s. auch Abb. 18)

Aus dem allgemeinen Zerfallsschema (Abb. 22) ist ersichtlich, daß die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante, k_{beob} , nicht notwendigerweise gleich der für die homolytische Spaltung, k_1 , ist, sondern auch von den Geschwindigkeitskonstanten der Konkurrenzreaktionen (Käfigumkehr, Käfigreaktionen und Diffusion) um das Radikalpaar, k_{-1} , k_c , k_d , abhängen kann:

$$k_{\text{beob}} = k_1 \left(\frac{k_d + k_c}{k_{-1} + k_d + k_c} \right) \quad (99)$$

Ähnlich hängen die Aktivierungsparameter, die aus k_{beob} -Werten erhalten werden, von dieser Konkurrenz ab. So weicht das Aktivierungsvolumen, $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$, von dem für die homolytische Spaltung, $\Delta V_1^\ddagger$, um einen druckabhängigen Wert ab, der sich aus dem Käfigeffekt ergibt²²⁷⁾:

$$\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + RT \ln \left[1 + k_{-1} / (k_d + k_c) \right] / \partial p \quad (100)$$

Das Aktivierungsvolumen des bindungstrennenden Schritts, $\Delta V_1^\ddagger$, kann nur beobachtet werden, wenn $k_{-1} = 0$ oder $\ln \left[1 + k_{-1} / (k_d + k_c) \right]$ unabhängig vom Druck ist.

Wenn $k_{-1} \neq 0$, so sollte $\Delta V_{\text{beob}}^{\ddagger}$ gewöhnlich größer sein als $\Delta V_1^{\ddagger}$, weil das Verhältnis $k_{-1}/(k_d + k_c)$ mit dem Druck zunehmen sollte (Zunahme des Käfigeffekts). Eine Druckerhöhung sollte die Rekombination, k_{-1} , beschleunigen und die Diffusion, k_d , verlangsamen.

NEUMAN und Mitarbeiter²³⁰⁾ bestimmten für eine Reihe von Initiatoren die Aktivierungsvolumina und interpretierten die Ergebnisse früherer Veröffentlichungen. Die Initiatoren ließen sich je nach der Zahl der gespaltenen Bindungen im ersten Zerfallsschritt grob in zwei Gruppen einteilen:

Die Aktivierungsvolumina der Initiatoren, die sich durch simultane Spaltung von zwei Bindungen auszeichnen (Zweibindungsinitiatoren), fielen in einen Bereich von +4 bis +5 cm³/mol und waren i. a. über einen Bereich von mehreren tausend atm konstant (Tab. 5). Dieser Zerfall verläuft unter Eliminierung eines kleinen Moleküls wie N₂ oder CO₂, so daß eine Käfigrekombination ausscheidet und das gemessene Aktivierungsvolumen, $\Delta V_{\text{beob}}^{\ddagger}$, das Aktivierungsvolumen der homolytischen Spaltung, $\Delta V_1^{\ddagger}$, wiedergibt²²⁷⁾.

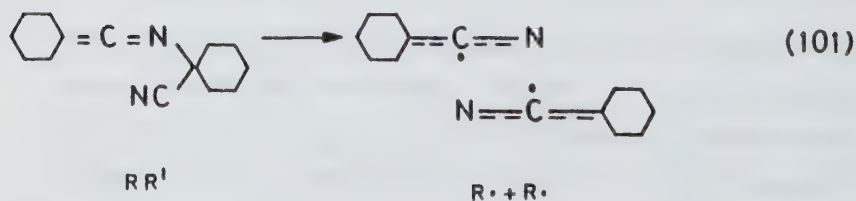
Initiatoren, bei denen im ersten Schritt nur eine Bindung gespalten wird, (Einbindungsinitiatoren) wiesen wesentlich höhere Aktivierungsvolumina auf (Tab. 6). Dies wurde als kinetisches Ergebnis der Käfigrekombination erklärt²²⁷⁾.

OWENS und KOENIG²³¹⁾ hielten einen Vergleich von $\Delta V^{\ddagger}$ -Werten hinsichtlich der Reversibilität des Dissoziationsschrittes

für geeigneter als hinsichtlich des Reaktionsmechanismus, da unterschiedliche Reaktionsmechanismen auch unterschiedliche Übergangszustände bedingen. Auch andere Autoren ziehen die allgemeine Gültigkeit der von NEUMAN²²⁷⁾ vorgenommenen Klassifizierung in Zweifel^{232,233)}.

Bisher wurden nur wenige Aktivierungsvolumina von Azoverbindungen bestimmt. Im folgenden wird deshalb auch auf die Ergebnisse der Druckuntersuchungen bei anderen Initiatoren, wie z. B. Peroxide und Perester, näher eingegangen.

Aktivierungsvolumina, die unter Zusatz von Radikalfängern bestimmt wurden, bestätigten den strukturellen Beitrag von $4 - 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ zur homolytischen Spaltung, $\Delta V_1^\ddagger$. Der thermische Zerfall des Ketenimins von 1,1'-Dicyan-azocyclohexan (101) wurde bei 100°C mit und ohne Radikalfänger untersucht²⁴⁸⁾.



In Abwesenheit von Radikalfängern kann der Zerfall durch den Mechanismus in Abb. 23 beschrieben werden. Da Cyanalkyl-Radikale relativ stabil sind, bilden jene, die sich durch Diffusion getrennt haben, letztlich wieder Radikale. Die Diffusion, k_d , hat deshalb keinen Einfluß auf k_{beob} und damit auch auf $\Delta V_1^\ddagger$ beob.

Initiator	T (°C)	Solvens	$\Delta V_o^\ddagger$ (cm ³ /mol) ^{a)}	Lit.
R=X-C ₆ H ₄ -CH ₂ - ^{b, c)}	79.6	Cumol	ca. 1-4	209, 234-236)
		Chlorbenzol	(1-6000 atm)	
R=(CH ₃) ₃ C- ^{b)}	65	"	0.3-1.9'	237)
			(1-5000 atm)	
R=(CH ₃) ₂ CH- ^{b)}	90	"	1.6-3.2	237)
			(1-5000 atm)	
R=C-C ₆ H ₁₁ - ^{b)}	79.6	"	3-9	235, 238)
DBH ^{d)}	55.1	n-Octan	4.3	239
AIBN (40) ^{e)}	70	Toluol	3.8	240)
	63	" + J ₂	9.4 ^{f)}	240)
	40	" + DPPH ^{g)}	10.7 ^{f)}	241)
	"	MCH ^{h)} + "	17.2 ^{f)}	241)
	"	Cyclohexan + DPPH ^{g)}	34.9 ^{f)}	241)
	62.3	Toluol	2.5	242)
	"	Toluol+J ₂	6.0 ^{f)}	242)
Azocumol (82, R=H)	55	Cumol	4.9	243)
	"	Chlorbenzol	4.3	243)
p-CH ₃ " (82, R=CH ₃)	"	Cumol	4	243)

Tab. 5 Aktivierungsvolumina von Initiatoren, die sich durch simultane Spaltung von zwei Bindungen auszeichnen

a) Alle Aktivierungsvolumina haben positive Vorzeichen;

b) tert.-Butylperester, R-CO₂C(CH₃)₃; c) X=m-Cl;p-H, (bei 79.6 und 85 °C) Cl, CH₃, OCH₃, NO₂ bei 85 °C; d) DBH=Di-tert.-butylhyponitrit; e) AIBN=2,2'-Dicyan-azopropan(40); f) gemessen durch Geschwindigkeit der Abnahme des Radikalabfängers;

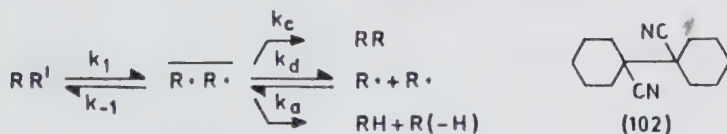
g) DPPH=Diphenylpicrylhydrazyl; h) MCH= Methylcyclohexan

Initiator	T(°C)	Solvens	Δv_o^* (cm ³ /mol) ^{a)}	Lit.
Benzoyl-peroxid	63	Toluol	3.8	240)
	60	CCl ₄	12 ²⁴⁴⁾ , 10 ²⁴⁵⁾	214)
	70	"	10 ²⁴⁴⁾ , 9 ²⁴⁵⁾	214)
tert.-Butylperoxid	80	Acetophenon	4.8	213)
	120	Toluol	5.4	246)
	"	Cyclohexen	6.7	246)
	"	Benzol	12.6	246)
	"	CCl ₄	13.3	246)
Pentaphenylethan	70	Toluol + J ₂	13.1 ^{b)}	240)
R= C ₆ H ₅ - ^{c)}	79.6	Cumol	10.4	235)
"	"	Chlorbenzol	12.9	235)
R= C ₂ H ₅ CH=C(C ₃ H ₇) - ^{c)}	"	Cumol	6.8 (cis)	247)
"	"	"	9.0 (trans)	247)
Ketenimin ^{d)}	100	Chlorbenzol	4.9	248)
	"	" + DBNO ^{e)}	13 ^{b)}	248)
	"	" + DPPH ^{f)}	11 ^{b)}	248)
	"	Toluol	3.9	248)
	"	tert.-Bu-benzol	5.5	248)
	"	Cumol	9.5	248)
NAT ^{g)}	60	n-Octan	18	243)
	"	Cumol	20	243)
	"	tert.-Bu-benzol	21	243)

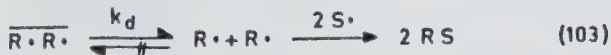
Tab. 6 Aktivierungsvolumina von Initiatoren, bei denen im ersten Schritt nur eine Bindung gespalten wird

- a) Alle Aktivierungsvolumina haben positives Vorzeichen;
b) gemessen durch Geschwindigkeit der Abnahme des Abfängers
c) tert.-Butylperester R-CO₃C(CH₃)₃;
d) Ketenimin des 1,1'-Dicyan-azocyclohexans (83)
e) DBNO= Di-tert.-Butylnitroxid;
f) DPPH= Diphenylpicrylhydrazyl;
g) p-Nitrophenylazotriphenylmethan (81, R=NO₂)

Abb. 23 Zerfall des Ketenimins von 1,1'-Dicyan-azocyclohexan
 RR' (101); RR = symmetrisches Kopplungsprodukt (102);
 RH und $R(-H)$ = Disproportionierungsprodukte^{227,248)}



Die $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte von 3.9 - 5.5 cm³/mol (Tab. 6; Chlorbenzol, tert.-Butylbenzol, Toluol) stellen somit auch eine gute Näherung für $\Delta V_1^\ddagger$ dar. Die Gegenwart von Abfängern (S) oder möglichen Reaktionspartnern (Lösungsmittel Cumol, $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger = 9.5$ cm³/mol) verhindert jedoch die Rückbildung von Radikalpaaren, wodurch die Diffusion in diesem Fall einen radikalpaar-zerstörenden Prozeß darstellt und einen druckabhängigen Beitrag zu $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ liefert:



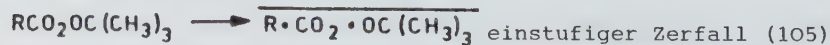
So nahmen die $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte für das Ketenimin (101) in Chlorbenzol, dem Radikal-Abfänger zugesetzt wurden, von ca. 13 cm³/mol bei 1 atm auf 5 cm³/mol bei 4000 atm ab. Quantitative Produktdaten in Abhängigkeit vom Druck bestätigten diese Folgerungen²⁴⁸⁾.

Auch der hohe $\Delta V_O^\ddagger$ -Wert von $9.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für AIBN (40) in Toluol mit J_2 wurde einem Diffusionsterm zugeordnet, während der $\Delta V_O^\ddagger$ -Wert von $3.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ohne J_2 den homolytischen Spaltungsschritt wiedergibt. In völliger Übereinstimmung verlief die Reaktion ohne J_2 schneller als mit J_2 ^{240,246}).

Der sehr große Wert von $\Delta V_O^\ddagger = 34.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Cyclohexan und in Gegenwart von Diphenylpicrylhydrazyl als Radikal-Abfänger wurde dem ungewöhnlich großen Wert des gleichen Parameters für den viskosen Fluß, $36.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, in diesem Solvens zugeschrieben ²⁴¹).

Die niederen $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte für den Zerfall von tert.-Butylperoxid in Toluol ($5.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) und Cyclohexan ($6.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$) wurden durch Abfang der tert.-Butoxyradikale durch das jeweilige Lösungsmittel (H-Abstraktion), eine Reaktion die völlig innerhalb des Lösungsmittel-Käfigs abläuft, erklärt ²⁴⁶). Diese Radikale greifen Benzol und CCl_4 weniger leicht an, so daß die Diffusion einen Einfluß auf k_{beob} und damit auch auf $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ (12.6 bzw. $13.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Tab. 6) hat ²⁴⁶).

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte des Benzoylperoxid-Zerfalls ließ sich entsprechend erklären ²⁴⁶).

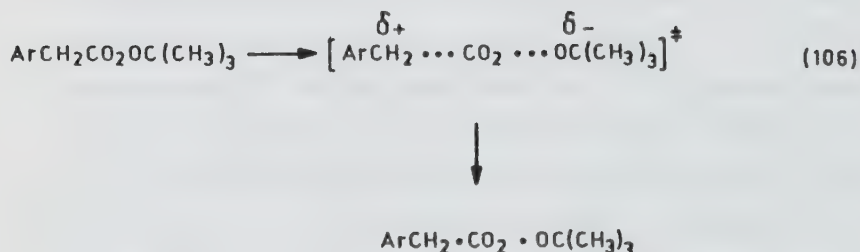


Messungen der Aktivierungsvolumina einer Reihe von tert.-Butylperestern bei 80 °C bestätigten und ergänzten die Vorstellungen über den Mechanismus ihres Zerfalls (104, 105, s. auch Abb. 2). So wurde aufgrund der ^{18}O -Scrambling-Untersuchungen²⁴⁹⁾, der Viskositätsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten²⁰²⁾, der CIDNP-Polarisation²⁵⁰⁾, der Aktivierungsparameter, $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta H^\ddagger$ ²⁵¹⁾, und der Radikalabfang-Versuche²⁵²⁾ auf einen zweistufigen Zerfall des Perbenzoats ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$) geschlossen (104). Die $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte von $10.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Cumol und $12.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Chlorbenzol²³⁵⁾ (Tab. 6) stützten diese Hinweise.

Der vermutete zweistufige Zerfall des 2-Propyl-2-peroxipentoats ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-$), für den die $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte $6.8 + 0.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (cis) und $9.0 \pm 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (trans)²⁴⁷⁾ bestimmt wurden (Tab. 6), ist durch keine anderen Messungen gesichert.

Für tert.-Butylperacetate postulierte BARTLETT²⁵³⁾ aufgrund des großen Einflusses von Ringsubstituenten auf die Aktivierungsparameter, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ (isokinetische Beziehung: $\Delta H^\ddagger = \beta \cdot \Delta S^\ddagger + \Delta H^0$)²⁵⁴⁾, den einstufigen Zerfall (105). Diese Methode wurde jedoch in Frage gestellt²⁵⁵⁾. BARTLETT und RÜCHARDT²⁵⁶⁾ zeigten, daß der Einfluß von Ringsubstituenten auf die Zerfallsgeschwindigkeit von tert.-Butylphenylperacetaten durch eine HAMMETT-Gleichung mit den BROWN'schen³⁰⁴⁾ σ^+ -Werten der Substituenten beschrieben werden kann und

schlugen einen polaren Übergangszustand vor (106).



Die $\Delta v_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte, obwohl positiv, waren, verglichen mit denen anderer homolytischer Zerfallsreaktionen, die sich durch simultane Spaltung von zwei Bindungen auszeichnen (4 - 5 cm³/mol), Tab. 5), ungewöhnlich klein und druckabhängig (0-+4 cm³/mol) und wurden durch einen polaren Übergangszustand erklärt^{209, 235, 236}). Die Bildung eines polaren Übergangszustandes führt zu einer ausgeprägteren Solvensorganisation. Dieser Prozeß wird durch steigenden Druck erleichtert ($\Delta v_{\text{S}}^\ddagger < 0$) und kompensiert teilweise das Aktivierungsvolumen, das mit der Bindungsdehnung ($\Delta v_{\text{R}}^\ddagger > 0$) verbunden ist. Die Druckabhängigkeit der $\Delta v_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte gibt also die Druckabhängigkeit der Kompressibilität des Systems wieder. Die $\Delta v_{\text{S}}^\ddagger$ -Werte nehmen mit der

mol²³⁷⁾, und für das Cyclohexylcarboxylat ($R=C_6H_{11}-$), $3.9 \text{ cm}^3/\text{mol}^{235)}$ (Tab. 5), gestützt. Diese Aktivierungsvolumina geben auch die unterschiedliche Fähigkeit der Reste R, einen Carbeniumionen-Beitrag zu stabilisieren, gut wieder²²⁷⁾. Die größten Aktivierungsvolumina für homolytische Zerfallsreaktionen ohne Zusätze von Radikalabfängern wurden bisher für p-Nitrophenylazotriphenylmethan (81, $R=NO_2$, NAT) gefunden: $18-21 \text{ cm}^3/\text{mol}^{243)}$. NEUMAN²⁴³⁾ leitete aufgrund des von PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ vorgeschlagenen Zerfallsmechanismus (Abb. 24), der durch primäre Einbindungsspaltung und einen hohen Anteil Käfigrekombination (20 %) gekennzeichnet ist (s. 1.4.3.), für das Aktivierungsvolumen die Beziehung (107) ab. Die großen $\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger$ -Werte

$$\Delta V_{\text{beob}}^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + RT \ln \left[1 + k_{-1} / (k_d + k_p) \right] / \partial p \quad (107)$$

wurden als Folge der Konkurrenz von β -Spaltung und Diffusion interpretiert. Steigender Druck sollte sowohl die β -Spaltung als auch die Diffusion verlangsamen und so zu einem besonders großen Differentialterm (107) von ca. $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ führen, wenn man für die tatsächliche homolytische Spaltung, $\Delta V_1^\ddagger$, einen Wert von $4 - 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ annimmt²⁴³⁾.

Aus der Druckabhängigkeit der Produktverhältnisse bei einstufig zerfallenden Initiatoren zog NEUMAN^{227, 236, 239)} Rückschlüsse auf den relativen Einfluß des Druckes auf die um das Radikalpaar konkurrierenden Reaktionen: Kombination, Disproportionierung und Diffusion (s. Abb. 22). In den untersuchten Fällen stieg das Kombination/Diffusion-Verhältnis, k_c/k_d , mit

dem Druck an, aber geringer als aufgrund der durch erhöhten Druck beschleunigten Kombination und verminderten Diffusion allein zu erwarten wäre (Abb. 25).

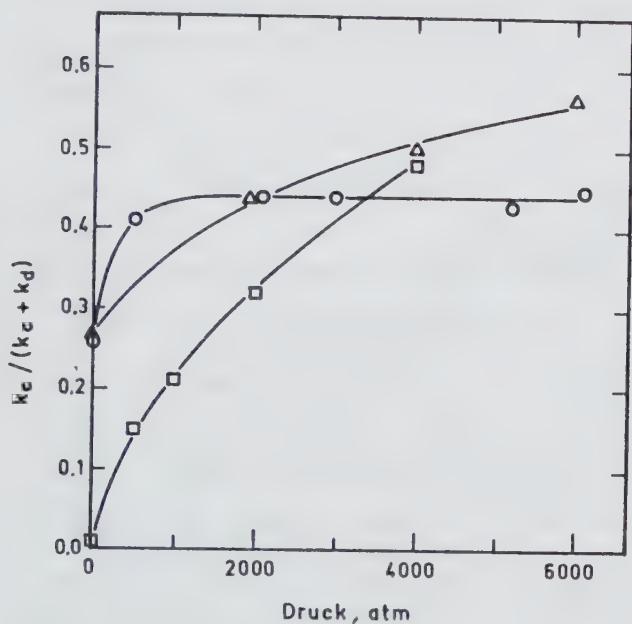


Abb. 25 Druckabhängigkeit des Käfigeffekts; Di-tert.-butylhyponitrit (n-Octan, 45 °C); tert.-Butylphenylperacetat (Cumol, 79.6 °C); O Azocumol (82, R=H); (Cumol, 55 °C) ^{227,236,239}; Literaturdaten nachgerechnet und korrigiert.

Dies konnte dem Einfluß der beim Zerfall entstehenden neutralen Moleküle, N₂ bzw. CO₂, zugeschrieben werden.

Steigender Druck verlangsamt die Entfernung von N_2 bzw. CO_2 aus dem Bereich zwischen den Radikalen, $k_r, \Delta V_r^\ddagger > 0$, ein der Diffusion ähnlicher Prozeß, so daß eine Käfigreaktion, k_c , erschwert wird (Abb. 26)²⁵⁷⁾.

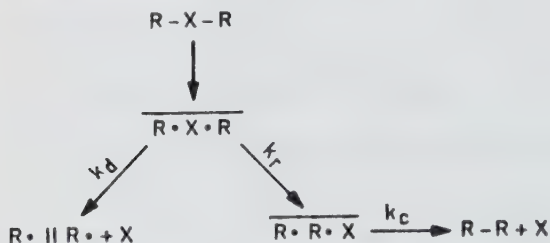


Abb. 26 Einfluß des neutralen Moleküls X (N_2 , CO_2)^{227, 239)}

Dies zeigte sich deutlich beim Azocumol (82, $R=H$), bei dem die entstehenden Radikale besonders voluminös sind. Der Käfigeffekt war, abgesehen von einem anfänglichen Anstieg, nahezu druckunabhängig (Abb. 26)²²⁷⁾. Anhand der Cumol (Disproportionierung)- und Dicumyl (Kombination)-Ausbeuten konnte gezeigt werden, daß steigender Druck die Disproportionierung gegenüber der Kombination begünstigt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für 1-Cyancyclohexyl-Radikalpaare aus 1,1'-Dicyancyclohexan (83) gefunden²⁴⁸⁾. Änderungen des Disproportionierung/Kombination-Verhältnisses mit dem Medium¹⁷⁴⁾ wurden einem Einfluß des Drucks auf die Rotation der Radikale innerhalb des Lösungsmittel-Käfigs zugeschrieben²⁵⁸⁾. LAMB und PACIFICI²⁵⁹⁾ gaben für den Zerfall von Phenylazotriphenylmethan (81, $R=H$) in Methylcyclohexan einen Wert von $51 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die Differenz der Aktivie-

rungsvolumina der Diffusion und der Kombination, $\Delta V_d^\ddagger - \Delta V_c^\ddagger$, an. Dieser hohe Wert wurde von NEUMAN²³⁹⁾ und LORAND⁷³⁾ angezweifelt.

Der Druckabhängigkeit des photolytischen Zerfalls von Initiatoren wurde bisher nur wenig Beachtung geschenkt. Dies ist einerseits auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten der Untersuchungen zurückzuführen, die Zweifel an vielen veröffentlichten Ergebnissen aufkommen lassen²⁶⁰⁾, und andererseits ist der Einfluß des Drucks auf viele photochemischen Elementarprozesse²⁶¹⁾ noch unbekannt, wodurch eine Interpretation der gemessenen Aktivierungsvolumina erschwert ist²²³⁾. TANAKA und Mitarbeiter²⁶²⁾ berechneten das Aktivierungsvolumen des photolytischen Zerfalls von AIBN in Toluol bei Raumtemperatur aus der Konzentrationsabnahme des Radikalabfängers Diphenylpicrylhydrazyl.

Der verzögernde Einfluß des Drucks auf den Photozerfall, $\Delta V^\ddagger = 7.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ war kleiner als auf den thermischen Zerfall²⁴¹⁾, $\Delta V^\ddagger = 10.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 40°C (Tab. 5). BACKMAN²³³⁾ fand, daß die Quantenausbeute des photolytischen Zerfalls von Azoethan in 2,2,4-Trimethylpentan mit dem Druck abnahm, $\Delta V^\ddagger = 5.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, während die Quantenausbeute des Zerfalls von Propionylperoxid innerhalb der experimentellen Genauigkeit vom Druck unbeeinflusst war. Die Ergebnisse wurden als Hinweise auf einen zweistufigen Photozerfall des Azoethans und auf einen Übergangszustand mit partiellem ionischen Charakter beim Photozerfall des Propionylperoxids gewertet.

1.4.4.2. Bestimmung des Aktivierungsvolumens mit Hilfe des inneren Lösungsmitteldrucks

Einige Autoren argumentierten, daß Lösungsmiteleinflüsse auf Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten Unterschiede des inneren Drucks wiedergeben und daß eine Änderung des inneren Drucks den gleichen Effekt hervorrufen kann wie eine Änderung des äußeren Drucks^{208,263-267}).

Da innere Lösungsmitteldruck-Untersuchungen experimentell einfacher durchzuführen sind als äußere Druckuntersuchungen, wurde auch die Frage gestellt, ob Aktivierungsvolumina aus relativen Geschwindigkeiten bei 1 atm äußerem Druck in Solventien verschiedenen inneren Drucks abgeschätzt werden können^{208,219}). pVT-Daten von Flüssigkeiten können in Ausdrücken der "thermodynamischen Zustandsgleichung" (108)²⁶⁸) interpretiert werden. Der isotherme Energie-Volumen-Koeffizient $(\partial U/\partial V)_T$ wird häufig

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (108)$$

innerer thermischer äußerer Druck

$U \equiv$ molare innere Energie

als innerer Druck, p_i , und der isochore thermische Druckkoeffizient $(\partial p/\partial T)_V$ als thermischer Druck bezeichnet^{208,263-270}).

In gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln beträgt der innere Druck ca. 2000 - 5000 atm bei 25 °C^{269,271}). Die in der Literatur angegebenen Werte des inneren Drucks unterscheiden sich jedoch, je nach der Methode, mit der sie bestimmt wurden. Folg-

lich unterscheiden sich auch die daraus ermittelten Aktivierungsvolumina^{208,270)}. Sehr häufig wurde die Beziehung (109) verwendet^{208,264-270)}, wobei $\Delta_l^g U/V_T$ die kohäsive Energiedichte bezeichnet, die als Verdampfungsenergie eines mols Flüssig-

$$p_l \cong \Delta_l^g U/V_T \quad (109)$$

keit pro cm^3 definiert ist. Die Quadratwurzel der kohäsiven Energiedichte wurde als Löslichkeitsparameter δ bezeichnet²⁶⁹⁾. Kohäsive Energiedichte und innerer Druck haben für die meisten nichtpolaren Flüssigkeiten nahezu gleiche Werte²⁷²⁾. Diese Näherung ist jedoch für Lösungen polarer oder komplexer Moleküle ungeeignet^{185,267,270)}. Weiterhin ist zu bedenken, daß p_l nicht unabhängig vom äußeren Druck ist²⁰⁸⁾.

STEFANI²⁷³⁾ und SZWARC²⁷⁴⁾ korrelierten Differenzen der Aktivierungsvolumina für Disproportionierung und Kombination von Ethylradikalen mit der kohäsiven Energiedichte bzw. dem Löslichkeitsparameter δ der verwendeten Lösungsmittel. Die Übereinstimmung mit durch Variation des äußeren Drucks bestimmten Werten war gut²⁷⁴⁾.

OUELLETTE und WILLIAMS²⁶⁴⁾ schätzten für den Zerfall des Acetylperoxids bei einem mittleren inneren Lösungsmitteldruck von 3000 atm ein Aktivierungsvolumen von $4.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem durch äußeren Druckeinfluß gemessenen Wert von $5.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für tert.-Butylperoxid in Toluol²⁴⁶⁾ (Tab. 6) überein.

NEUMAN²⁷⁰⁾ verglich die Einflüsse des äußeren Drucks auf die

Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten einiger Azoalkane, Peroxide und Perester mit dem entsprechenden Einfluß des inneren Drucks (berechnet aus $(\partial p/\partial T)_V$ -Messungen bei verschiedenen Temperaturen) bzw. der kohäsiven Energiedichte verschiedener Lösungsmittel bei Atmosphärendruck und fand entweder keine Korrelation oder sogar eine Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeiten mit den solvensabhängigen Daten.

NODELMAN und MARTIN¹⁸⁵⁾ gaben jedoch an, daß die Geschwindigkeitskonstanten der von NEUMAN²⁷⁰⁾ untersuchten Verbindungen und die physikalischen Daten der jeweiligen Solventien besser mit einer von ihnen entwickelten semiempirischen Diffusionsgleichung in Einklang zu bringen sind.

OWENS und KOENIG²³¹⁾ wiesen auf Korrelationen mit berechneten kohäsiven Energiedichten hin, die sie in der ursprünglichen Version ihrer Veröffentlichung benutzten und gaben für Perester und Peroxide ein Verfahren an, wie die Berechnung von inneren Drücken umgangen werden kann.

SNYDER und HARPP²⁷⁵⁾ fanden beim Zerfall polycyclischer Azoalkane einen Zusammenhang mit dem inneren Druck der Solventien. Die wenigen verfügbaren Daten erlauben noch keine Bewertung des Vorschlags, daß innere Lösungsmitteldruck-Untersuchungen einen schnellen Weg zur Abschätzung von Aktivierungsvolumina darstellen. Die Nützlichkeit dieses Parameters sollte bei Reaktionen, die sowohl in der Gasphase als auch in Lösungsmitteln unterschiedlichen inneren Drucks und bei höheren äußeren Drücken ablaufen, getestet werden²¹⁹⁾.

1.4.5. Kinetische Untersuchungsmethoden

1.4.5.1. Das Ramsperger-Kriterium

Ramsperger²⁰⁾ unternahm den ersten Versuch, den Zerfallsmechanismus der Azoverbindungen, ein- oder zweistufiger Zerfall, zu klären und schlug einen Vergleich der Zerfallsdaten von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Azoverbindungen vor. Beim konzertierten und synchronen Mechanismus (Weg A, Abb. 1) sollte die Zerfallsgeschwindigkeit einer unsymmetrischen Azoverbindung RN_2R' das geometrische Mittel der Zerfallsgeschwindigkeiten der entsprechenden symmetrischen Azoverbindungen RN_2R und $R'N_2R'$ sein. Oder anders ausgedrückt, wenn man der Verbindung RN_2R eine relative Geschwindigkeitskonstante, k_{rel} , von 1.0 zuschreibt, so sollten sich die Geschwindigkeitskonstanten verhalten wie

$$1.0 (RN_2R) : n (RN_2R') : n^2 (R'N_2R').$$

Beim zweistufigen Zerfall (Weg B, Abb. 1) sollte RN_2R' mit der gleichen Geschwindigkeit wie die instabilere der beiden symmetrischen Azoverbindungen zerfallen, da in beiden Fällen die gleiche C-N-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gespalten wird.

In Tab. 7 sind die Aktivierungsparameter für einige Azoalkane zusammengestellt³¹⁾. Die aufgeführten $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte sind die Unterschiede der $\Delta G^\ddagger$ -Werte zwischen den unsymmetrischen Azoalkanen und ihren entsprechenden stabileren ($\Delta\Delta G_1^\ddagger$) und instabileren ($\Delta\Delta G_2^\ddagger$) symmetrischen Azoalkanen, z. B. beträgt $\Delta\Delta G^\ddagger$

Tab. 7 Vergleich der Aktivierungsparameter der Azoalkane R-N=N-R' nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾

R	R'	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	$\Delta G^\ddagger$ (298K) (kcal/mol)	$\Delta\Delta G_1^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta\Delta G_2^\ddagger$ (kcal/mol)	Lit.
(37)	CH ₃	51.3	13.8	47.2			276) a)
(110)	n-C ₃ H ₇	44.6	5.0	43.1			277) a)
(38)	iso-C ₃ H ₇	47.3	14.1	43.1			278) a)
(111)	tert.-C ₄ H ₉	42.2	16.2	37.4			279) b, c)
(112)	C ₆ H ₅ CH ₂	34.3	5.6	32.7			30) b)
(113)	CH ₂ =CH-CH ₂	35.4	10.2	32.4			280, 283) a)
	"	30.9	0.4	30.8			282) b)
(47)	C ₆ H ₅ (CH ₃)CH	31.8	6.7	29.8			284) d)
(82)	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C	29.0	11.0	25.7			5) e, f)
(114)	CH ₂ =CH-(CH ₃) ₂ C	26.1	5.0	24.6			286) g)

(115) CH ₃	iso-C ₃ H ₇	46.4	8.9	43.8	3.5	0.7	20) a)
(62) "	C ₆ H ₅ (CH ₃)CH	37.3	14.0	33.6	13.7	3.8	287) a)
(116) iso-C ₃ H ₇	"	35.6	9.3	32.9	10.2	3.1	285) b)
(117) "	C ₆ H ₅ (CH ₃)CH	35.9	14.0	31.7	11.4	6.0	285) b)
(118) tert.-C ₄ H ₉ ^{c)}	"	31.5	8.5	29.0	8.4	3.3	26) h)
(119) CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	34.8	4.7	33.4	13.8	1.0	62, 283) a)
(120) n-C ₃ H ₇	"	34.8	6.7	32.8	10.3	0.4	62) a)
(121) tert.-C ₄ H ₉	"	29.2	-2.4	29.9	7.5	-2.5	62, 283) a)
(122) CH ₃	CH ₂ =CH-(CH ₃) ₂ C	35.3	13.6	31.2	16.1	6.6	31) i)
(123) iso-C ₃ H ₇	"	32.9	11.8	29.4	13.7	4.8	31) i)
(124) tert.-C ₄ H ₉	"	26.8	-0.1	26.8	10.5	2.2	31) i)
(48) C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ (CH ₃)CH	35.6	12.1	32.0	0.7	2.2	157) k)

- a) Gasphase, b) Diphenylether c) $\Delta H^\ddagger = 43.7$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 17$ e.u., Benzol²⁶⁾,
d) Ethylbenzol, e) Toluol, f) $\Delta H^\ddagger = 28.8$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 10.5$ e.u., Ethylbenzol²⁶⁾,
g) Xylol, h) tert.-Butylbenzol, i) 1,4-Diisopropylbenzol, k) Cumol

zwischen Azomethan (37) und Methylazoisopropan (115) 3.4 kcal/mol ($\Delta\Delta G_1^\ddagger$) und zwischen Methylazoisopropan und Azoisopropan (38) 0.7 kcal/mol ($\Delta\Delta G_2^\ddagger$). Für den einstufigen Zerfall sollte $\Delta\Delta G_1^\ddagger = \Delta\Delta G_2^\ddagger$ und für den zweistufigen Zerfall $\Delta\Delta G_2^\ddagger = 0$ gelten. Danach sollten von den in Tab. 7 aufgeführten unsymmetrischen Verbindungen lediglich die von CRAWFORD und TAKAGI^{62,288} in der Gasphase untersuchten Verbindungen (119)-(121) zweistufig zerfallen. In allen anderen Fällen ist mit Ausnahme von (48) $\Delta\Delta G_2^\ddagger > 0$, aber $< \Delta\Delta G_1^\ddagger$, was als Hinweis auf eine Dehnung der stabileren der beiden C-N-Bindungen im Übergangszustand gewertet wurde³¹). Die Tatsache, daß die Zerfallsdaten von (47) und (48) lediglich bei zwei Temperaturen bestimmt wurden, läßt die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte für (48) unsicher erscheinen³¹).

BENSON und O'NEAL²⁸⁹ berechneten, unter der Annahme des zweistufigen Zerfalls, die Standardreaktionsenthalpien ($\Delta H_R^\ominus$) einer Reihe symmetrischer Azoverbindungen nach der Gruppeninkrement-Methode und schlossen aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Werten für die Thermolyse in der Gasphase auf den zweistufigen Zerfall. CRAWFORD und TAKAGI⁶²) bestimmten nach dieser Methode für die Azoverbindung (113) einen $\Delta H_R^\ominus$ -Wert von 37 ± 2 kcal/mol, der mit dem experimentellen Wert von $\Delta H^\ddagger = 35.4 \pm 0.3$ kcal/mol²⁸³) gut übereinstimmte. Weiterhin fügte sich (113) gut in eine lineare Beziehung zwischen der Bindungsdissoziationsenergie $D(R-H)$ der Kohlenwasserstoffe und der Aktivierungsenthalpie des Zerfalls der entsprechenden Azoverbindungen RN_2R ($R=CH_3$, C_2H_5 , $(CH_3)_3C$)²⁸⁰) ein^{62,292}). (Die Aus-

sagekraft einer solchen POLANYI-Beziehung²⁹⁰⁾ wurde in Frage gestellt²⁹¹⁾. Diese Befunde und die relativ kleine Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den Azoverbindungen (113) und (119) (Tab. 8) führte CRAWFORD und TAKAGI^{62,288)} zu dem Schluß, daß in der Gasphase Azoverbindungen zweistufig zerfallen. Andererseits stellten ENGEL und BISHOP³¹⁾ bei der Thermolyse einer ähnlichen Reihe von Azoverbindungen in Lösung eine kontinuierliche Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeiten fest (Tab. 8). Auch die Zerfallsdaten für (113) in der Gasphase und in Lösung unterscheiden sich erheblich (Tab. 7, 8). Dies steht im Widerspruch zu den bisher wenigen Fällen, in denen Azoverbindungen in beiden Phasen untersucht wurden²⁹³⁾. Messungen sekundärer kinetischer Isotopeneffekte^{62,280)} konnten nur wenig zur Klärung dieser Kontroverse beitragen (s. 1.4.5.4.).

Tab. 8 Relative Zerfallsgeschwindigkeiten allylischer Azoverbindungen $R-N_2-R'$ bei 100 °C (aus Tab. 7)

$R \backslash R'$	CH_3	C_2H_5	$(CH_3)_3C$	$CH_2=CH-CH_2$	Lit.
$CH_2=CH-CH_2$	(119) $\equiv 1^a)$	(120) 2.7 ^{a)}	(121) 54.6 ^{a)}	(113) 7.3, ^{a)} 23.1 ^{b)}	62, 282, 283)
$CH_2=CH(CH_3)_2C$	(122) $\equiv 1^c)$	(123) 12 ^{c)}	(124) 100 ^{c)}	(114) 3400 ^{d)}	31)

Medium: a) Gasphase, b) Diphenylether, c) 1,4-Diisopropylbenzol
d) Xylol

Berechnungen von ENGEL und Mitarbeitern^{67,294)} mit neueren thermodynamischen Daten für symmetrische Azoverbindungen in der Gasphase lassen auch die Spaltung der zweiten C-N-Bindung im Übergangszustand der Thermolyse zu. In diesem Zusammenhang fanden die Autoren auch, daß die Disproportionierung eines Alkyl-Diazenyl-Radikalpaares wesentlich exothermer ist als die Eliminierung von Stickstoff. Diese Reaktion, die nachstehend für Azomethan (37) formuliert ist, und aufgrund der Produktzusammensetzung des thermischen Zerfalls von Azocyclooctan und Azocyclodecan als ein möglicher Reaktionsweg vermutet²⁹⁵⁾ wurde,



könnte beim Zerfall vieler Azoalkane bisher unbemerkt abgelaufen sein^{67,296)}.

Weitere Beispiele für die Anwendbarkeit des RAMSPERGER-Kriteriums²⁰⁾ sind in den nachfolgenden Kapiteln und bei der Diskussion der eigenen Meßergebnisse (s. 4.) aufgeführt.

1.4.5.2. ~~d~~-Substituenteneffekte

Zur Abschätzung von Substituenteneinflüssen auf Radikalreaktionen wurden auch Azoverbindungen herangezogen. SHELTON und Mitarbeiter untersuchten den thermischen Zerfall von 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropanen (125, Azocumolen)²⁹⁷⁻²⁹⁹⁾ und 1,1'-Diphenylazoethanen (126)²⁹⁹⁾ und TIMBERLAKE und Mitarbeiter³⁰⁾ den thermischen Zerfall von 1,1'-Diphenylazomethanen (127).

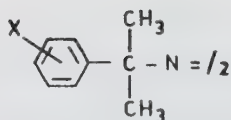
Tab. 9 Vergleich der relativen Zerfallsgeschwindigkeiten p,p'-disubstituierter 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropane (125)^{30,297-299} 1,1'-Diphenylazoethane (126)^{30,299} und 1,1'-Diphenylazomethanen (127)³⁰ mit denen 2,2'-disubstituierter 2,2'-Azopropane (128)^{30,300}

X	(125)	(126)	(127)	(128)
	Toluol k_{rel} 42.8°C	p-Cymol k_{rel} 95°C	Diphenyl- ether k_{rel} 150°C	Diphenylether k_{rel} 100 °C
H	= 1.0	=1.0 (1.0)	= 1.0	= 1.0 a)
CH ₃	1.46	1.12(1.16)	1.07	5.6·10 ²
CH ₃ O	2.06	1.30(1.39)	1.30	5.8·10 ³
Cl	2.67	1.75	1.50	7.2·10 ⁴
C ₆ H ₅	—	—	2.04	2.3·10 ⁹ b)

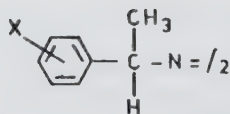
a) Gasphase, b) Toluol

Tab. 10 Aktivierungsparameter des Zerfalls von p,p'-disubstituierten 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropanen (125)^{30,297,299}, 1,1'-Diphenyl-azoethanen (126)^{30,299}, 1,1'-Diphenylazomethanen (127)³⁰ und 2,2'-disubstituierten 2,2'-Azopropanen (128)^{30,300,301}

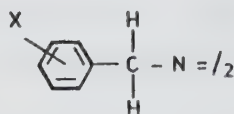
X	(125)		(126)		(127)		(128)	
	H	Cl	H	Cl	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	29.3	26.9	29.6	32.0	34.3	32.0	47.1	29.1
$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	11.4	6.5	0.6	8.2	5.6	1.4	17.0	11.2



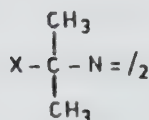
(125)



(126)



(127)



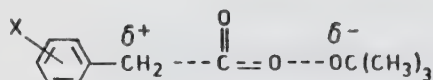
(128)

Bei diesen drei Verbindungsreihen sind die Substituenten X vom entstehenden Radikalzentrum durch einen Phenylring abgeschirmt, so daß besonders bei den p,p'-disubstituierten Spezies ausschließlich elektronische (induktive und Mesomerie-) Einflüsse der Substituenten anhand der Zerfallsdaten diskutierbar sein sollten. Die p,p'-disubstituierten Verbindungen der drei Modellsysteme zeigten die gleiche Reihenfolge der Substituenteneinflüsse auf die Zerfallsgeschwindigkeit: $H < CH_3 < CH_3O < Cl$ (Tab. 9). Die Effekte waren jedoch wenig ausgeprägt. Die in Tab. 9 zusammengefaßten Werte wurden wegen der großen Unterschiede der Zerfallstemperaturen nicht auf eine gemeinsame Temperatur extrapoliert. Berechnungen zeigten jedoch, daß sich dadurch die Reaktivitätsreihe der Substituenten nicht ändern würde³⁰⁾. Der Substituenteneinfluß auf die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ der Reihen (125)–(127) war gering, wie aus

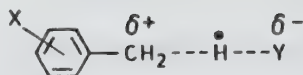
Tab. 10 zu ersehen ist. Zu bedenken ist hierbei, daß die Aktivierungsparameter der Verbindungen (125) und (126) im allgemeinen lediglich bei zwei Temperaturen bestimmt wurden.

Vergleicht man die drei Systeme miteinander, so stellt man fest, daß in der Reihenfolge (125) > (126) > (127) die Empfindlichkeit gegenüber einer Substituentenänderung abnimmt (Tab. 9). Die $\Delta G^\ddagger_{100} \text{ } ^\circ\text{C}$ -Werte (kcal/mol) nehmen für X=H von 25.0 (125)^{5,297-299}, 29.5 (126)⁵⁾ zu 32.1 (127)³⁰⁾ zu, was entsprechend dem HAMMOND-Postulat⁶⁵⁾ eine fortgeschrittenere C-N-Bindungsspaltung im Übergangszustand der Thermolyse von (127) verglichen mit (125) und (126) bedeutet³⁰⁾. SHELTON und LIANG²⁹⁹⁾ gaben an, daß sterische Faktoren für die größeren Zerfallsgeschwindigkeiten und Empfindlichkeiten gegenüber Substituenteneffekten verantwortlich sein könnten, wenn die Wasserstoff-Atome der Methylen-Gruppe von 1,1'-Diphenylazomethanen (127) durch Methyl-Gruppen ersetzt werden. TIMBERLAKE und Mitarbeiter³⁰⁾ stellten dies zwar in Frage, konnten aber keine alternative Interpretation angeben.

Während z. B. der Einfluß von Ringsubstituenten auf die Zerfallsgeschwindigkeit von tert.-Butylphenylperacetaten^{25,6,302)} (129), s. auch 1.4.4.) und die H-Abstraktion von Toluol³⁰³⁾ (130), zwei Radikalreaktionen, die sich durch eine Polarisierung des Übergangszustandes auszeichnen, durch HAMMETT-Gleichungen mit den BROWNSchen $\sigma^\ddagger$ -Werten³⁰⁴⁾ der Substituenten beschrieben werden konnten, hielten TIMBERLAKE und Mitarbeiter³⁰⁾ eine quantitative Auswertung der Substituenteneinflüsse auf



(129)



(130)

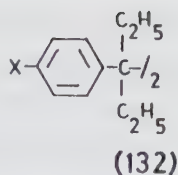
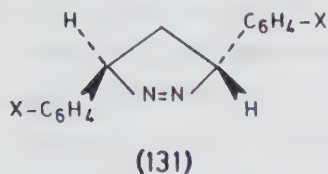
den Zerfall der Azoverbindungen (125)–(127) aus zwei Gründen nicht für sinnvoll:

1. Die durch die Substituenten bedingten Geschwindigkeitsunterschiede sind zu gering, um einen Radikal-Substituentenparameter ($\sigma_{\cdot}$)³⁰⁵⁾ genau bestimmen zu können. Weiterhin ist zu bedenken, daß einige in der Literatur beschriebenen Werte der Aktivierungsparameter differieren, was bei den geringen Substituenteneinflüssen an Bedeutung gewinnt. So wurden z. B. für 1,1'-Diphenyl-azoethan (126, X=H) $\Delta H^{\ddagger}$ - und $\Delta S^{\ddagger}$ -Werte von 32.2 kcal/mol und 7.2 e.u.⁵⁾ bzw. 29.6 kcal/mol und 0.6 e.u.²⁹⁹⁾ angegeben.
2. Die Bestimmung des induktiven (σ_I)³⁰⁶⁾ oder Mesomeriebeitrags (σ_R)³⁰⁶⁾ zum Substituenteneinfluß würde eine genauere Kenntnis des Übergangszustandes voraussetzen.

Die Autoren³⁰⁾ räumten jedoch ein, daß Multiparameter-Gleichungen³⁰⁷⁾ zur Beschreibung der Substituenteneinflüsse verwendet werden könnten.

Geringe Substituenteneinflüsse auf die Zerfallsgeschwindigkeiten wurden auch bei p,p'-disubstituierten trans-3,5-Diphenyl-1-pyrazolinen (131)^{30,308,309)} und 3,4-Diethyl-3,4-diphenylhexanen (132)³¹⁰⁾, gefunden, was im Falle von (132) als Bestätigung für die Ähnlichkeit der Radikalbildung aus Azoalkanen und

Kohlenwasserstoffen gewertet wurde.



Einen wesentlich größeren Einfluß haben Substituenten auf die Zerfallsgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter 2,2'-disubstituierter 2,2'-Azopropane (128)^{30,300,301}. (Tab. 9, 10). So konnte im Extremfall die Zerfallsgeschwindigkeit durch Substituentenwechsel von X=H zu X=CH≡C um einen Faktor von 5.1×10^9 bei 100 °C erhöht werden, während $\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) gleichzeitig von 40.8 auf 24.2 sank³⁰. Diese Bandbreite der Reaktivität und die stufenarme und kostengünstige Darstellbarkeit dank neuerer Synthesemethoden machen Azoalkane allgemein als Initiatoren für einen weiten Temperaturbereich interessant.

Die größeren Geschwindigkeitsunterschiede bei den 2,2'-Azopropanen (128) verglichen mit den 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropanen (125) resultieren zum überwiegenden Teil aus den durch Entfernung der Phenyl-Gruppe maximal möglichen elektronischen (induktiven und Mesomerie-)Wechselwirkungen der Substituenten mit dem entstehenden Radikalzentrum. Sterische Beiträge bedingt durch die Nähe der Substituenten zum Radikalzentrum können durch einen Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten für (128, X=CH₃) und (128, X=(CH₃)₃C) abgeschätzt werden (s.1.4.5.3.), die sich lediglich um einen Faktor 12 unterscheiden ($\Delta G^\ddagger =$

1.9 kcal/mol)^{30,301)}. Dies wurde auf einen Unterschied der Grundzustandsenergien zurückgeführt, da die Stabilität der beiden entstehenden tert.-Alkylradikale, unter Vernachlässigung kleiner hyperkonjugativer Unterschiede, ähnlich sein sollte. Qualitative Modelle sagen für die Substituenten X der Tab. 9 geringere sterische Wechselwirkungen voraus^{30,301)}. Der geringe sterische Einfluß zeigt sich darin, daß die Reaktivitätsfolge der Substituenten mit der bei (125)–(127) gefundenen übereinstimmt (Tab. 9) und eine Auftragung der log k-Werte von (125)–(127) gegen die entsprechenden log k-Werte von (128) nahezu linear ist (Abb. 27)^{30,301)}.

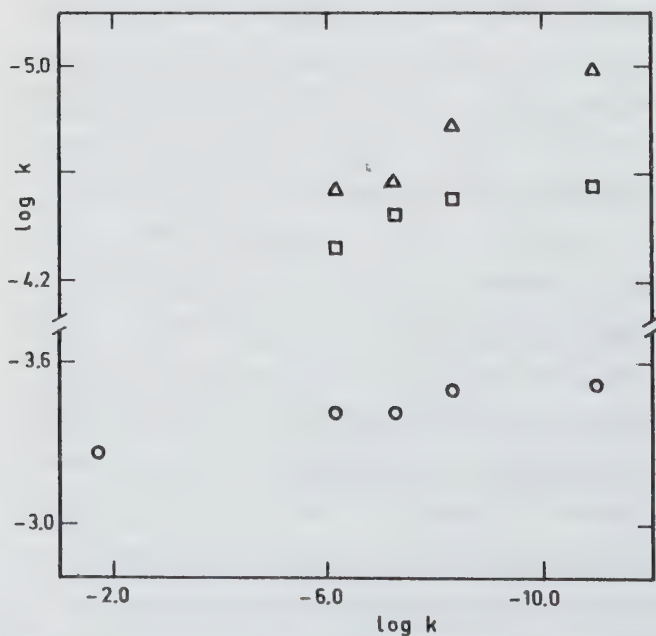


Abb. 27 Auftragung Δ , $\log k_{42.8^\circ\text{C}}$ Azocumole (125)^{295–297)}, $\square$, $\log k_{95^\circ\text{C}}$ 1,1'-Diphenylazoethane (126)²⁹⁷⁾, $\circ$, $\log k_{150^\circ\text{C}}$ 1,1'-Diphenylazomethane (127)³⁰⁾, gegen $\log k_{100^\circ\text{C}}$ 2,2'-Azopropane (128)^{30,298,299)}

Eine quantitative Auswertung dieser Auftragung hielten TIMBERLAKE und Mitarbeiter^{30,301)} jedoch aufgrund des geringen Substituenteneinflusses auf die Systeme (125)-(127) nicht für sinnvoll.

Bei vielen Radikalreaktionen, z. B. (129)^{256,302)} und (130)³⁰³⁾, tritt Ladungspolarisation im Übergangszustand auf, die dem sich entwickelnden Radikalzentrum Carbeniumionen-Charakter verleiht. Der relativ kleine Geschwindigkeitsunterschied (Faktor ~ 10) zwischen (128) $X=CH_3$ und $X=OCH_3$ ³¹¹⁾, ein guter Carbeniumionen-Stabilisator^{30,300,301)}, und die geringen Solvationseinflüsse, z. B. auf den Zerfall von (128, $X=C_6H_5$)^{5,26)}, (128, $X=CH_3$)³¹⁵⁾ und 2,2'-Dicyanazoalkanen^{69,316)}, sprechen gegen einen polaren Mechanismus des Azoalkanzerfalls. Auch bei der Dissoziation von Ethanen, z. B. (132) ließ sich keine Polarisierung des Übergangszustandes nachweisen³¹⁰⁾.

Bei der Diskussion der in dieser Arbeit untersuchten Zerfalls symmetrisch und unsymmetrisch 2,2'-disubstituierter-2,2'-Azobutane wird auf einige Substituenteneffekte speziell eingegangen (s. 5.2.3.) werden.

1.4.5.3. Sterische Effekte auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit

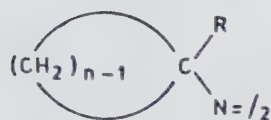
Der Einfluß der Struktur auf die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen aus Initiatoren wird entscheidend von der Lage des Übergangszustandes der Radikalbildung auf der Reaktionskoordi-

nate (1.2.) beeinflusst^{21,23,29)}. Konformative Einflüsse der Ringgröße auf die Bildungsgeschwindigkeit von Cycloalkylradikalen³¹⁷⁻³²³⁾, exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Bildung von 2-Norbornylradikalen³²⁴⁻³²⁶⁾, Ringspannungseffekte bei der Bildung von Brückenkopfradikalen³²⁷⁾ und Back-Strain-Effekte bei der Radikalbildung³²⁸⁻³³¹⁾ wurden als Kriterien zur Abschätzung der Geometrie und damit der Hybridisierung des Reaktionszentrums und zur Bestimmung des Zerfallsmechanismus herangezogen. Bei der Thermolyse von Azoalkanen erfolgt am α -C-Atom Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 , die mit einer Winkel-
aufweitung von 109° auf 120° verknüpft ist. Ist die Bindungs-
dissoziation im Übergangszustand der Radikalbildung schon weit
fortgeschritten, so sollten sterische Effekte wirksam werden,
die mit denen bei S_N1 -Reaktionen vergleichbar sind^{29,321)}.

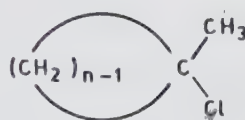
1. Einfluß der Ringgröße cyclischer Azoalkane auf die Zerfalls- konstanten

Die lineare Beziehung zwischen der I-Strain-Wirkung³³²⁾ auf die Thermolysekonstanten der 1-substituierten 1-Azocycloalkane (133)³³³⁾ und die Solvolysekonstanten der entsprechenden 1-Methylcycloalkylchloride (134)³³²⁾ wurde durch einen spät auf der Reaktionskoordinate liegenden Übergangszustand der Azoalkan-Thermolyse gedeutet³³³⁾. Vergleichswerte der Thermolysekonstanten der 1,1'-Diphenylcycloalkane (135)³²²⁾ bestätigten diese Interpretation, denn sie entsprachen, besonders unter Berücksichtigung unterschiedlicher Reaktionstemperaturen und des "Front-

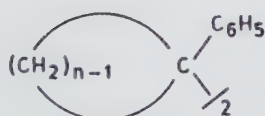
strains" der Alkane^{322,334,335)}, größenordnungsmäßig den bei der Azoalkan-Thermolyse gefundenen Werten.



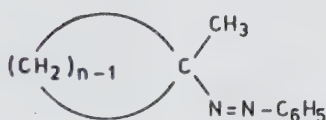
(133)

a) $R = C_6H_5$ b) $R = CN$ c) $R = CH_3$ 

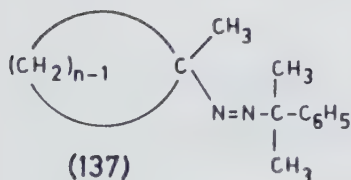
(134)



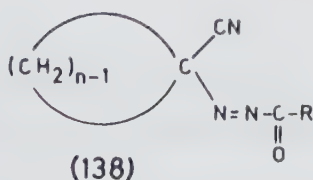
(135)



(136)



(137)



(138)

a) $R = C_6H_5$ b) $R = CH_3$

Als besonders charakteristisch für die konformativen Einflüsse auf die Thermolyse der Azocycloalkane (133) und für eine quantitative Auswertung geeignet, erwiesen sich die Fünfring/Sechsring-Geschwindigkeitsverhältnisse, k_5/k_6 . Die Azocycloalkane (133) mit fünfgliedrigem Ring zerfielen stets schneller als diejenigen mit sechsgliedrigem Ring ($k_5/k_6 > 1$). In Tab. 11 sind die k_5/k_6 -Verhältnisse, zusammen mit denen der unsymmetrischen, cy-

clischen Azoverbindungen (136), (137) und (138) wiedergegeben. Leider wurde das k_5/k_6 -Verhältnis für (133c) nur bei einer Temperatur (200 °C) bestimmt³¹⁹⁾, so daß für einen Vergleich mit entsprechenden Werten für (136) und (137) extreme Extrapolationen erforderlich sind. Die für (133) nach statistischer Korrektur (multiplikativer Effekt) ermittelten k_5/k_6 -Werte und die k_5/k_6 -Werte für (138) wurden als Hinweis für den einstufigen Zerfall dieser Verbindungen gewertet³³⁶⁾.

Ersatz eines 1-Methylcycloalkylsrestes in (133c) durch einen Phenylrest (136) führte einerseits zu einer um einen Faktor 10^4 größeren Stabilität von (136) gegenüber der von (133c) (s. Tab. 11) und andererseits zu einem geringeren Einfluß der Ringgröße auf die Thermolyse. Letzterer Effekt ist aber nicht ausgeprägt. Ein zweistufiger Zerfall von (136) über Phenyldiazenyl- und 1-Methylcycloalkyl-Radikale kann aufgrund dieser Ergebnisse wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen werden^{29,319)}.

Im Gegensatz zu (136) ist die N-Cycloalkyl-Bindung bei (137) die stärkere der beiden C-N-Bindungen. Der kleine k_5/k_6 -Effekt wurde als Hinweis für eine wesentlich schwächere Dehnung der N-Cycloalkyl-Bindung als die der N-Cumyl-Bindung im Übergangszustand gewertet. Ein zweistufig verlaufender Zerfall wurde vermutet^{29,319)}.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ bestätigt dies (Tab. 12). (137, n=5) zerfällt um einen Faktor 6.2 und (137, n=6) um einen Faktor 9.7 schneller als der jeweils berechnete Wert, jedoch zerfällt (137, n=5) um einen Faktor 47.5 und (137, n=6) um einen Faktor 50.2

langsamer als 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropan (128, $x=C_6H_5$).

Tab. 11 Fünfring-Sechsring-Effekt auf die Thermolysegeschwindigkeit cyclischer Azoalkane

	T(°C)	$k_5 (s^{-1})^a$	$k_6 (s^{-1})^a$	k_5/k_6	$\sqrt{k_5/k_6}$	Lit.
(133a)	60	$1.45 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	70.3	8.39	51)
(133b)	80	$7.16 \cdot 10^{-5}$	$6.34 \cdot 10^{-6}$	11.3	3.99	337)
(133c)	200	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{-4}$	2.75	1.66	319)
(136)	200	$7.16 \cdot 10^{-8}$	$4.90 \cdot 10^{-8}$	1.46	—	319)
(137)	200	2.08	1.97	1.06	—	319)
(138a)	80	$2.47 \cdot 10^{-5}$	$8.65 \cdot 10^{-6}$	2.85	—	338)
(138b)	80	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$4.24 \cdot 10^{-5}$	2.43	—	338)

a) aus den berechneten $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werten extrapolierte k_1 -Werte, außer für (133c)

Tab. 12 Einfluß der Alkylreste auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten k_5 und k_6 der Azoverbindung (137) bei 200°C

	(128) $x=C_6H_5$	(137) $n=5$	(137) $n=6$	(133c) $n=5$	(133c) $n=6$
$k_{beob} (s^{-1})$	98.6 ^{a)}	2.08	1.97	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{-4}$
$\sqrt{k_{beob}}$	9.93	—	—	$3.39 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$
$k_{ber} (s^{-1})^b$	—	0.34	0.20	—	—

a) aus den Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 28.8$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 10.5$ e.u.^{26, 319)} berechnet

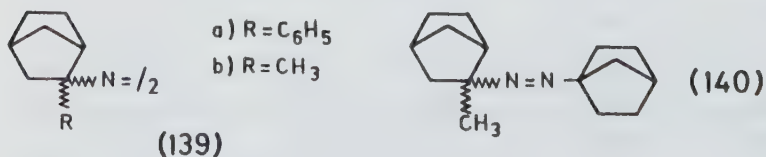
b) $k_{ber} (137) = \sqrt{k(128)} \cdot \sqrt{k(133c)}$

2. Exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Bildung von 2-Norbonylradikalen

Die exo/endo-Geschwindigkeitsverhältnisse der Thermolyse von 2-Azonorbornanen wurden als weiteres Kriterium für den Grad der Umhybridisierung im Zuge der Bindungsspaltung herangezogen^{26,29,325}). Zwei Gründe für die Eignung des 2-Norbornan-Systems wurden genannt:

- a) C-C-Nachbargruppeneffekte spielen bei der Bildung von 2-Norbonylradikalen keine Rolle^{29,324,325}).
- b) Sterische Effekte bewirken einen langsameren Zerfall der endo-Isomeren gegenüber den exo-Isomeren. Außer der sterischen Hinderung der austretenden Gruppe³³⁹) sollen Torsionsspannungseffekte im Übergangszustand³⁴⁰) entscheidende Bedeutung besitzen^{29,324,325}).

In Tab. 13 sind die für die Azoverbindungen (139)–(141) ermittelten $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ -Verhältnisse und die unter der Annahme eines



multiplikativen Effekts für die symmetrischen Azoverbindungen

(139) korrigierten $(k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}})^{1/2}$ -Verhältnisse angegeben^{29, 325,341}). Ein Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten der unsymmetrischen Azoverbindungen exo- und endo-(140) mit denjenigen der entsprechenden symmetrischen Azoverbindungen (139b) und (46)⁴⁶ bei 200 °C zeigt, daß bei (140) die N-2-Methylnorbornyl-Bindung die schwächere der beiden C-N-Bindungen ist. Der Torsionsspannungseffekt sollte sich deshalb sowohl bei einem einstufigen Zerfall als auch bei einer verglichen mit der N-1-Norbornyl-Bindung stärkeren Dehnung der N-2-Methylnorbornyl-Bindung bemerkbar machen. Es wurde jedoch nur ein verglichen mit den $(k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}})^{1/2}$ -Verhältnissen der symmetrischen Verbindungen (139a) und (139b) sehr kleines $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ -Verhältnis für (140) gefunden (Tab. 13). Es wurde vermutet, daß die Torsionsbarriere bei (140) bereits vor Erreichen des Übergangszustandes überschritten wird. Die Anwendung des RAMSPERGER-Kriteriums²⁰⁾ zeigt, daß die gemessenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten sehr gut mit der unter Annahme eines Synchronzerfalls berechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten übereinstimmen (Tab. 14, $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$).

Für den Übergangszustand der Azoverbindung (141) wurde angenommen, daß die N-2-Methylnorbornyl-Bindung schwächer gedehnt ist als die N-Cumyl-Bindung^{29,325,341}). Als Hinweis dafür wurde der $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ -Wert dieser Verbindung bei 80 °C (s. Tab.13) gewertet. Ein Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ wurde in Tab. 15 durchgeführt. (141, exo) zerfällt um einen Faktor $(k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}})$

Tab. 13 Thermolysegeschwindigkeiten exo/endo-isomerer Azo-
verbindungen (139) - (141)^{29, 325, 341)}

	T (°C)	k _{exo} (s ⁻¹) ^{a)}	k _{endo} (s ⁻¹) ^{a)}	$\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$	$\sqrt{\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}}$
(139a)	200	36 · 10 ⁻³	30 · 2	120	10.9
(139b)	200	2.11 · 10 ⁻³	3.10 · 10 ⁻⁵	68.1	8.25
(140)	200	8.76 · 10 ⁻⁷	3.46 · 10 ⁻⁷	2.53	—
(141)	200	5.21	0.618	8.43	—
(141)	80	1.89 · 10 ⁻⁵	3.26 · 10 ⁻⁶	5.81	—

a) aus den nachgerechneten $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werten³⁴¹⁾ extrapolierte k₁-Werte

Tab. 14 Einfluß der Alkylreste auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der Azoverbindung (140) bei 200 °C

	(139b) exo	(139b) endo	(140) exo	(140) endo	(46) ^{a)}
k _{beob} (s ⁻¹)	2.11 · 10 ⁻³	3.10 · 10 ⁻⁵	8.76 · 10 ⁻⁷	3.46 · 10 ⁻⁷	1.20 · 10 ⁻⁹
$\sqrt{k_{\text{beob}}}$	4.59 · 10 ⁻²	5.57 · 10 ⁻³	—	—	3.46 · 10 ⁻⁵
k _{ber} (s ⁻¹) ^{b)}	—	—	1.59 · 10 ⁻⁶	1.93 · 10 ⁻⁷	—
k _{beob} /k _{ber}	—	—	0.55	1.79	—

a) aus den in Lit.⁴⁶⁾ angegebenen k, T-Wertepaaren ergibt sich $\Delta H^\ddagger = 46.0$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -3.1$ e.u.; damit wurde k_{beob} berechnet.

b) k_{ber} (140) = $\sqrt{k(139b)} \cdot \sqrt{k(46)}$

11.4 schneller als berechnet und um einen Faktor 18.9 langsamer als 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropan (128, $x = C_6H_5$). (141, endo) zerfällt um einen Faktor 11.2 schneller als berechnet und um einen Faktor 160 langsamer als (128, $x = C_6H_5$).

Tab. 15 Einfluß der Alkylreste auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der Azoverbindung (141) bei 200 °C

	(139b)exo	(139b)endo	(141) exo	(141)endo	(128, $x = C_6H_5$) a)
$k_{beob} (s^{-1})$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$3.10 \cdot 10^{-5}$	5.21	$6.18 \cdot 10^{-1}$	98.6
$\sqrt{k_{beob}}$	$4.59 \cdot 10^{-2}$	$5.57 \cdot 10^{-3}$	—	—	9.93
$k_{ber} (s^{-1})^b$	—	—	$4.56 \cdot 10^{-1}$	$5.53 \cdot 10^{-2}$	—
k_{beob}/k_{ber}	—	—	11.4	11.2	—

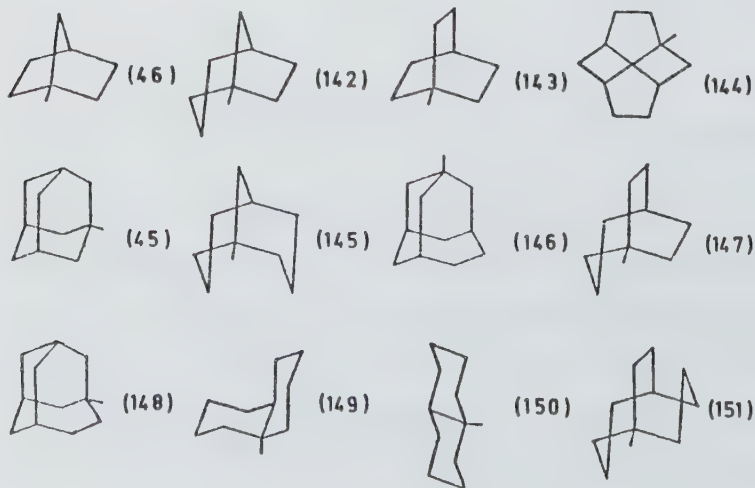
a) 2,2'-Diphenyl-2,2'-azopropan s. Tab. 12

b) entsprechend Tab. 14

3. Ringsspannungseffekte bei der Bildung von Brückenkopfradikalen

Der Vergleich der Solvolysengeschwindigkeiten bi- und tricyclischer Brückenkopfbromide³⁴²⁾ mit den Thermolysekonstanten der entsprechenden Azoverbindungen³⁴³⁾ zeigte, daß die Bildung von Brückenkopfradikalen ebenso wie die Bildung von Brückenkopfcareniumionen durch Ringspannungseffekte beeinflusst wird, jedoch nicht in gleichem Umfang^{29, 46)}. Radikale sind nicht so

streng an die ebene Konfiguration gebunden wie Carbeniumionen. Diese Vorstellung wurde durch ESR-spektroskopische³⁴²⁾ und Reaktivität-Selektivität-Untersuchungen bestätigt³⁴²⁾. Die Auftragung der Thermolysekonstanten gegen die entsprechenden Solvolysekonstanten ergab zwei Korrelationen (Abb. 28), was als Wechsel im Mechanismus der Thermolysereaktion innerhalb der Reihe der untersuchten Azoverbindungen gedeutet wurde^{29,46)}. Es wurde angenommen, daß die starren, hochgespannten und mit kurzen Brücken ausgestatteten Verbindungen (45), (46), (142-145), die die flache Korrelationskurve mit einer Steigung von etwa ~ 0.25 bilden, zweistufig zerfallen³⁴⁴⁾. Ein unsymmetrisch konzertierter, aber nicht synchroner Zerfall wurde jedoch nicht völlig ausgeschlossen⁴⁶⁾. Die größere Steigung von etwa ~ 0.70



der zweiten Korrelation wurde als multiplikativer Ringspannungseffekt beim Synchronzerfall der Azoverbindungen mit flexiblerem Ringgerüst (146)–(151) gedeutet.

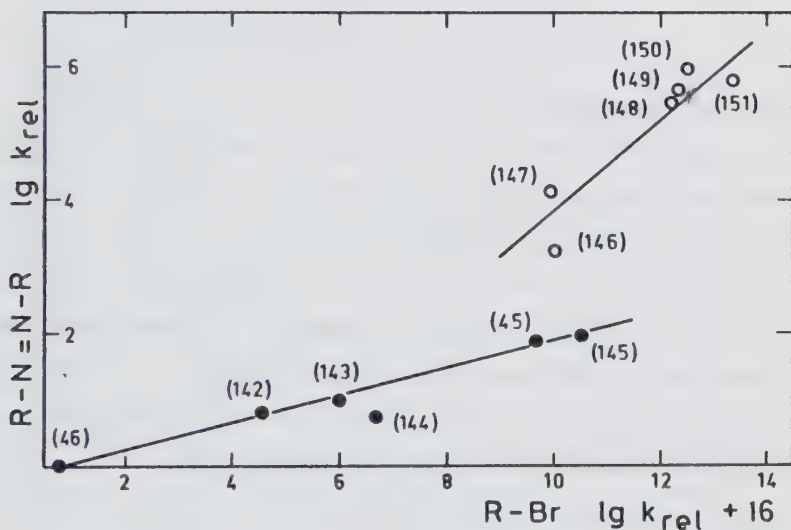
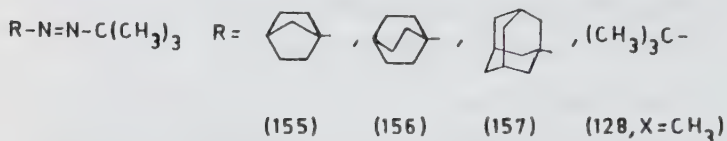


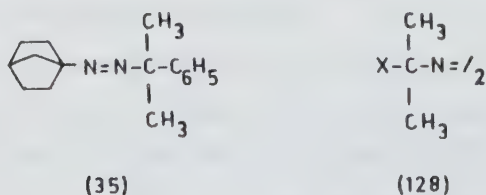
Abb. 28 Auftragung der Zerfallskonstanten polycyclischer Brückenkopf-Azoalkane in Benzol bei 300 °C gegen die Solvolysekonstanten der entsprechenden Brückenkopfbromide in 80 % Ethanol-Wasser bei 25 °C^{29,46)}

Hinweise auf den Zerfallsmechanismus wurden auch durch einen Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Brückenkopf-Azoalkane nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ erhalten^{29,46)}. In Tab. 16 sind die relativen experimentellen und berechneten (in eckigen Klammern)

Zerfallsgeschwindigkeiten bei 300 °C zusammengetragen.



Die Brückenkopf-azoisobutane (155)–(157) zerfallen um einen Faktor von 2–3 schneller als berechnet, jedoch 20–190 mal langsamer als Azoisobutan (128, $X=CH_3$), für das ein konzertierter und synchroner Zerfall angenommen werden kann²⁴⁵). Daraus wurde auf einen konzertierten, aber nicht synchronen Zerfall der Verbindungen (155)–(157) mit einer fortgeschritteneren Spaltung der N-tert.-Butyl-Bindung als der N-Brückenkopf-Bindung im Übergangszustand geschlossen^{29, 46}). Bemerkenswerterweise zerfällt das 1-Norbornylazocumol (35) bei der Photolyse über ein



1-Norbornyldiazenyl-Cumyl-Radikalpaar wie durch CIDNP-Spektren belegt wurde^{117, 123}) (s. 1.4.1.6.). Leider wurden keine Zerfallsdaten der Thermolyse dieser Verbindung gemessen, so daß ein direkter Vergleich mit (155) nicht möglich ist. Sowohl bei (155) als auch bei (35) ist die N-2-Propyl-Bindung sicherlich die schwächere der beiden C–N-Bindungen. Der Vergleich der Thermolysekonstanten der entsprechenden symmetrischen Azopropane

(128) (s. 1.4.5.2.) zeigte, daß (128, $X = C_6H_5$) um einen Faktor von $4 \cdot 10^6$ schneller zerfällt als (128, $X = CH_3$)³⁰⁾.

				$(CH_3)_3C-$
	$\equiv 1.00^a)$ (46)	1.46 (152)	3.68 (153)	1010 (155)
	[3.24] (152)	10.5 (143)	33.0 (154)	4220 (156)
	[9.00] (153)	[29.2] (154)	81.1 (45)	9010 (157)
$(CH_3)_3C-$	[434] (155)	[1423] (156)	[3956] (157)	193000 (128, $X=CH_3$)

Tab. 16 Relative Zerfallsgeschwindigkeiten symmetrischer und unsymmetrischer Brückenkopfzooalkane bei 300 °C⁴⁶⁾;
 obere Dreiecksmatrix: gemessene Werte, untere Dreiecksmatrix: nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ berechnete Werte (in eckigen Klammern), Hauptdiagonale: symmetrische Verbindungen;
 Formelnummern in runden Klammern
 a) $k_{300\text{ °C}} = 7.6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 46)

Vorausgesetzt, die Azoverbindungen (155) und (35) zerfallen bei der Thermolyse und der Photolyse jeweils nach dem gleichen Mechanismus, so könnte dieser große Einfluß des α -Substituenten auf die Festigkeit der N-2-Propyl-Bindung eine Erklärung für den unterschiedlichen Zerfall der beiden 1-Norbornylazoverbindungen (155) und (35) sein.

Unsymmetrisch und symmetrisch substituierte Azoverbindungen mit zwei Brückenkopf-Substituenten unterscheiden sich nur wenig in ihren Zerfallsgeschwindigkeiten (Tab. 16). So beträgt der größte Geschwindigkeitsfaktor, zwischen (46) und (45), nur 81. Weiterhin weichen die berechneten Geschwindigkeiten der unsymmetrischen Verbindungen (152)-(154) lediglich um Faktoren 1.1-2.4 von den gemessenen ab. Die Messungen wurden entweder nur bei einer Temperatur durchgeführt oder Extrapolationen über große Temperaturbereiche waren für einen Vergleich der Daten erforderlich. Aus diesen Gründen wurde auf eine Aussage über den Zerfallsmechanismus der Verbindungen (152)-(154) verzichtet^{29,46)}.

Aufgrund der klaren Trennung der beiden Korrelationslinien in Abb. 28 wurde vermutet, daß symmetrische Azoverbindungen im Gegensatz zu unsymmetrischen strikt entweder einstufig oder zweistufig zerfallen^{29,46)}.

4. Einflüsse der Gruppengröße von Alkylsubstituenten auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit

Der α -Methyl(Alkyl)-effekt

Der sukzessive Austausch der H-Atome in Azomethan (37) gegen Methylgruppen führt zu einem starken Anstieg der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten (Tab. 17)³⁴⁶⁾. Da beim Zerfall von Perestern³⁴⁷⁾ und Kohlenwasserstoffen³⁴⁸⁾ und verschiedenen H-Übertragungsreaktionen^{29,30,349)} der α -Methyleffekt ebenfalls auftritt, wurde als Ursache dafür ein Anstieg der Grundzustandsenergie durch Einführung von α -Methylgruppen angesehen³⁵⁰⁾. Eine Analyse der C-X-Bindungsdissoziationsenergien^{21,23,29)} bestätigte diese Annahme.

Tab. 17 Der Einfluß von α -Methylgruppen auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der Azoalkane $R-N=N-R$ in der Gasphase bei 300 °C

R	k_1 (S ⁻¹)	k_{rel}	Lit.
CH ₃	$3.33 \cdot 10^{-4}$ a)	= 1.0	276)
C ₂ H ₅	$7.23 \cdot 10^{-4}$ b)	2.17	351)
iso-C ₃ H ₇	$1.30 \cdot 10^{-2}$ a)	$3.91 \cdot 10$	278)
tert.-C ₄ H ₉	5.82 c)	$1.75 \cdot 10^4$	312)

a) aus den $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werten der Tab. 7 extrapolierte Werte

b) aus den berechneten $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werten³⁵¹⁾ extrapolierte Wert

c) $\Delta H^\ddagger = 42.3$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 17.5$ e.u.²⁷⁹⁾

Der Einfluß der β -Alkylverzweigung

Der Einfluß der β -Alkylverzweigung auf die Zerfallskonstanten wurde bei 2-Cyan- und 2-Phenyl-azoalkanen³⁵²⁾ und bei rein aliphatisch 2-substituierten Azoalkanen³⁵³⁾ untersucht. Der Zerfall der letzteren ist frei von elektronischen Einflüssen der Substituenten (auch ein Einfluß der Hyperkonjugation konnte nicht festgestellt werden³²⁾), die im Falle der 2-Cyan- und 2-Phenyl-substituierten Azoalkane sterische Einflüsse aufgrund ihrer Größe überdecken können^{29-31,50)} (s. 1.4.5.2.). Die in Tab. 18 aufgeführten Daten zeigen, daß die Thermolysegeschwindigkeiten tert.-Azoalkane bei zunehmender Größe der Alkylreste stark ansteigen. Ebenso typisch für sterische Effekte bewirkt die Vergrößerung des Restes R" einen um so stärkeren Anstieg der Zerfallskonstanten, je größer die Reste R und R' sind^{29,32,50)}. Für eine veränderte Spannungsenergie des Grundzustandes kommen vor allem die abstoßende sterische Wechselwirkung zwischen großen Resten am α -C-Atom (back-strain³⁵⁴⁾) und die sterische Abstoßung zwischen der(n) austretenden Gruppe(n) und dem Restmolekül (front-strain^{334,335)}) in Frage. Untersuchungen bei S_N1 -Solvolysen³⁵⁵⁾ zeigten, daß back-strain-Effekte bei den ersten 10 - 15 % Bindungstrennung entspannt werden. Der Vergleich der Thermolysekonstanten β -verzweigter symmetrischer tert.-Azoalkane (Tab. 18 zeigt einige Ergebnisse der Messungen) mit den Solvolysekonstanten der entsprechenden tert.-Alkyl-p-Nitrobenzoaten (158) und tert.-Alkylchloriden (159) ergab eine weitgehende Parallelität der back-strain-Wirkung auf beide Reak-

plikativ wirkt. Weiterhin besteht eine bemerkenswert gute Korrelation zwischen den Aktivierungsenthalpien und den Spannungsenergien des Grundzustandes²⁹⁴⁾, woraus auf einen reinen Grundzustandseffekt als Ursache für die δ -Alkylbeschleunigung geschlossen wurde^{33,281)}.

Tab. 18 Einfluß der β -Alkylverzweigung auf die relativen Thermolysegeschwindigkeitskonstanten von tert.-Azoalkanen bei 180 °C in Ethylbenzol^{32,329)}

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{N}/_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{N}/_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{N}/_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
R	k_{rel}	k_{rel}	k_{rel}
CH ₃	= 1.00 ^{a)}	1.19 (=1.00) ^{b)}	1.87 ^{c)} (=1.00)
C ₂ H ₅	1.19 ^{b)}	1.87 ^{c)} (1.57)	3.65 (1.95)
iso-C ₃ H ₇	3.00	5.32 (4.47)	20.0 (10.7)
tert.-C ₄ H ₉	5.30 ^{d)}	36.5 (30.7)	107 (57.2)

a) $k_1 = 1.02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_1 = 9.97 \cdot 10^{-5}$ in n-Hexadecan³¹⁴⁾

$k_1 = 1.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in Diphenylether²⁷⁹⁾

b) $k_1 = 1.18 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in n-Hexadecan³¹⁴⁾

c) $k_1 = 2.87 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in n-Hexadecan³¹⁴⁾

d) $k_1 = 5.29 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in Diphenylether³⁰⁾

$k_1 = 6.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in Toluol³⁴⁾

Die Vergleichs- k_1 -Werte a)-d) wurden aus den in der Lit. angegebenen Aktivierungsparametern extrapoliert.

Tab. 19 Einfluß der δ -Alkylverzweigung auf die experimentellen relativen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) und $\Delta S^\ddagger$ (e.u.) der Azoalkane R-N-N-R' bei 100 °C in Diphenylether^{33,281}; nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰ berechnete Größen in Klammern

R	R'	a)		$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$		Spannungsenergie
		k_{rel} [ber]	k_{rel} [ber]			$[\Delta\Delta G_1]$	$[\Delta\Delta G_2]$	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	= 1		42.2	16.1	36.2		= 0 d)
"	$(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}-$	37		38.1	12.3	33.5		4.6
"	$(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}-$	[38]				[2.7	2.7]	
		445		33.8	5.7	31.7		—
		[242]				[4.5	3.6]	11.5
$(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}-$	$(\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}-$	1440		31.7	2.4	30.8		—
$((\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}-$	$((\text{CH}_3)_3\text{OCH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{C}-$	58300		30.0	5.2	28.1		—

a) aus den angegebenen $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werten berechnet

b) $k_1 = 4.80 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 279), weitere Lit.werte s. Tab. 18

$\Delta H^\ddagger = 43.2 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 17.7 \text{ e.u.}$

c) $\Delta H^\ddagger = 35.6 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 11.9 \text{ e.u.}$, $k_{\text{rel}} = 890$ in Ethylbenzol³²;

$\Delta H^\ddagger = 35.5 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 11.6 \text{ e.u.}$, $k_{\text{rel}} = 876$ in Toluol³⁴

d) R = $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ als spannungsfreies Modell

Der Vergleich der in Tab. 19 und 20 aufgeführten Daten zeigt, daß der elektronische Einfluß eines α -Substituenten eine größere Unsymmetrie der Dehnung der beiden C-N-Bindungen im Übergangszustand hervorruft als der sterische Einfluß eines Alkylsubstituenten mit β -Verzweigung.

Tab. 20 Gleichzeitige Wirkung der β -Alkylverzweigung und des α -Substituenteneffektes auf die experimentellen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol) und $\Delta S^\ddagger$ (e.u.) der Azoalkane $R-N=N-R'$ bei 100 °C, nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ berechnete Größen in Klammern

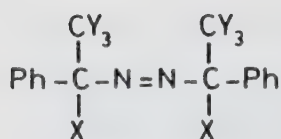
a)	k_{rel} k_{ber}	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$ $\Delta\Delta G_1^\ddagger$	$\Delta\Delta G_2^\ddagger$	Lit.
$R-N=N-R$	=1	42.2	16.1	36.2		s. Tab. 3
$R-N=N-R'$	$8.94 \cdot 10^5$ [$6.14 \cdot 10^3$]	29.4	9.14	26.0 [10.2]	 [2.7]	24)
$R'-N=N-R'$	$3.77 \cdot 10^7$	29.0	15.4	23.3		316)

a) $R = (CH_3)_3C-$, $R' = (CH_3)_3CH_2(CH_3)(CN)C-$

1.4.5.4. Kinetische Isotopeneffekte

Hinweise auf den Zerfallsmechanismus von Azoalkanen wurden auch aus kinetisch bestimmten sekundären α - und β -D-Isotopeneffekten (α - und β -Effekte) erhalten^{360,361)}. In theoretischen Untersuchungen wurde die Größe dieser Isotopeneffekte mit der Struktur der betreffenden Moleküle in Zusammenhang gebracht³⁶²⁾. WOLFSBERG und STERN³⁶³⁾ gaben an, daß die Größe des α -Effekts unimolekularer Reaktionen eine Funktion der Änderung der im Übergangszustand wirkenden Kraftfelder an der isotopisch markierten Stelle ist. Mit Hilfe der α -Effekte und der primären Isotopeneffekte der C-N-Bindung wurden Schwingungs-Kraftkonstanten des Übergangszustandes berechnet^{43,364,365)}. Die Größe dieser Kraftkonstanten erlaubt eine Aussage darüber, ob der Übergangszustand eher dem Produkt oder dem Reaktanden ähnelt, und eine Aussage über den Einfluß der Molekülstruktur auf die Geometrie des Übergangszustandes.

Die α - und β -D sekundären kinetischen Isotopeneffekte und die primären ^{15}N - und ^{13}C -Isotopeneffekte, die SELTZER und Mitarbeiter^{42,43,366-368)} beim Zerfall der Azoalkane (47), (62) und (116) fanden, wiesen im Zusammenhang mit dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ auf ein Spektrum von Zerfallsmechanismen hin (Tab. 21-24).



(47a) X = Y = H

(47b) X = D ; Y = H

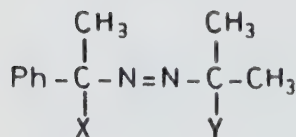
(47c) X = H ; Y = D

$$(47a)/(47b) \quad (k_H/k_D)_\alpha = 1.27^{366)}$$

$$(47a)/(47c) \quad (k_H/k_D)_\beta = 1.018^{368)}$$

$$k_{14\text{N}}/k_{15\text{N}} = 1.0229^{43)}$$

Tab. 21 Kinetische Isotopeneffekte bei der Thermolyse des
1,1'-Diphenylazoethans (47) bei 105.3^{43,366)} und
105.0 °C³⁶⁸⁾ in Ethylbenzol



(116a) X = Y = H

(116b) X = D ; Y = H

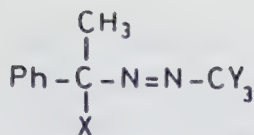
(116c) X = H , Y = D

$$(116a)/(116b) \quad (k_H/k_D)_\alpha = 1.148^{367)}$$

$$(116a)/(116c) \quad (k_H/k_D)_\alpha = 1.036^{367)}$$

$$k_{14\text{N}}/k_{15\text{N}} = 1.0152^{43)}$$

Tab. 22 Kinetische Isotopeneffekte bei der Thermolyse des
1-Phenylethylazo-2-propans (116) bei 143.2 °C in
Diphenylether^{43,367)}



(62a) X = Y = H

(62b) X = D ; Y = H

(62c) X = H ; Y = D

$$(62a)/(62b) \quad (k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\alpha} = 1.13 \quad 42)$$

$$(62a)/(62c) \quad (k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\alpha} = 0.97 \quad 42, 369)$$

$$k_{14\text{N}}/k_{15\text{N}} = 1.0132 \quad 43, 369)$$

$$k_{12\text{C}}/k_{13\text{C}} = 1.0068 \quad 42)$$

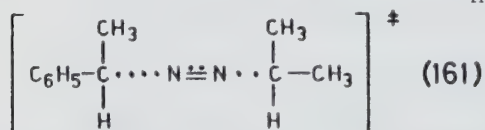
Tab. 23 Kinetische Isotopeneffekte bei der Thermolyse des
1-Phenylethylazomethans (62) bei 161.0 °C in Diphe-
nylether (D, ^{15}N)^{42,43)} und in n-Hexadecan (^{13}C)⁴²⁾

	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (e.u.)	$(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\alpha}$	$k_{14\text{N}}/k_{15\text{N}}$
(47)	31.8 ³⁷⁰⁾	6.7	1.13	1.0229
(116)	35.6 ²⁸⁵⁾	9.3	1.036	1.0152
(62)	37.3 ⁴²⁾	14.0	0.97	1.0132

Tab. 24 Vergleich der Aktivierungsparameter $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ bei
der Thermolyse der Azoalkane (47), (116) und (62)
aus Tab. 7 mit den kinetischen Isotopeneffekten aus
Tab. 21-23⁴³⁾

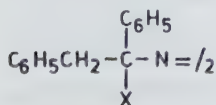
Der multiplikative α -Effekt des 1,1'-Diphenylazoethans (47)
wurde als weiterer Hinweis für die einstufige, gleichmäßige
Spaltung beider C-N-Bindungen gewertet³⁶⁹⁻³⁷¹⁾, da er einen

α -Effekt von $(k_H/k_D)_\alpha = 1.13$ pro Deuterium ergibt, der mit dem Wert von $1.12 - 1.15$ ^{363,372)} für eine im Übergangszustand bereits vollzogene $sp^3 \rightarrow sp^2$ -Umhybridisierung am zentralen C-Atom gut übereinstimmt^{42,366)}. Wenn nur eine der beiden C-N-Bindungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zerfalls gespalten wird, so wäre ein Gesamt- α -effekt von $1.12 - 1.15$ zu erwarten. 1-Phenylethylazo-2-propan (116) zerfällt einstufig, aber im Übergangszustand ist die Spaltung der 1-Phenylethyl-C-N-Bindung, $(k_H/k_D)_\alpha = 1.148$, weiter fortgeschritten als die der 2-Propyl-C-N-Bindung (161), $(k_H/k_D)_\alpha = 1.036$ ^{42,43)}.



Für das 1-Phenylethylazomethan (62) wurde ein zweistufiger Zerfall angenommen, da der α -Effekt des Phenylethyl-H, $(k_H/k_D)_\alpha = 1.13$, nahezu mit dem bei (47) gefundenen Wert übereinstimmte, jedoch der α -Effekt des Methyl-H $(k_H/k_D)_\alpha = 0.97$ invers war^{42,43)}. Dieser inverse α -Effekt und der ^{13}C -Isotopeneffekt der Azomethylgruppe^{42,43)}, der kleiner ist als der theoretische Wert von $k_{^{12}\text{C}}/k_{^{13}\text{C}} = 1.02 - 1.04$ ³⁷³⁾ für die Spaltung einer C-N-Bindung, ließen vermuten, daß sich die Azomethyl-C-N-Bindung während der Dehnung der 1-Phenylethyl-C-N-Bindung etwas festigt. Dies stimmt mit der Hypothese von TROTMAN-DICKENSON³⁷⁴⁾, GOWENLOCK³⁷⁵⁾ und ihren Mitarbeitern überein, daß ein Methyl-diazanyl-Radikal durch eine Drei-Elektronenbindung stabilisiert sein könnte. Die ^{15}N -Isotopeneffekte⁴³⁾ bestätigten die

für die Azoalkane (47), (62) und (116) vorgeschlagenen Zerfallsmechanismen. Zur Erklärung ihres unterschiedlichen Zerfalls wurden die Fähigkeiten der beim Zerfall entstehenden Radikale, ein freies Elektron zu delokalisieren³⁷⁶⁾, herangezogen^{42,43)}. Die Lebensdauer des Methyldiazenyl-Radikals wurde bei 161.0 °C zu 2.5×10^{-10} sec abgeschätzt⁴²⁾. Die Interpretation der gemessenen kinetischen Isotopeneffekte für die Azoalkane (47), (62) und (116) wurde anhand von Kraftfeldberechnungen überprüft⁴³⁾. Mit geeigneten Sätzen von Kraftkonstanten der Schwingungen für den Reaktanden und den Übergangszustand konnten alle gemessenen kinetischen Isotopeneffekte reproduziert werden. Die Berechnungen ergaben für den Übergangszustand von (116) eine Verringerung der Benzyl-C-N-Valenzkraftkonstanten um 98 % und eine Verringerung der Isopropyl-C-N-Valenzkraftkonstanten um 20 % gegenüber denjenigen des Grundzustandes. Für den Übergangszustand von (62) wurde eine Verringerung der Benzyl-C-N-Valenzkraftkonstante um 98 % und eine Zunahme der Methyl-C-N-Valenzkraftkonstante von 13 % ermittelt⁴³⁾. SCHEPPELE, SELTZER und Mitarbeiter^{364,369)} bestimmten die α -Effekte für den thermischen Zerfall von meso- und dl-1,1',2,2'-Tetraphenylazoethan (162, Tab. 25).



(162a) X = H

(162b) X = D

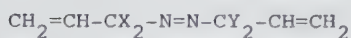
Tab. 25 Sekundärer kinetischer Isotopeneffekt und Aktivierungsparameter, E_a und $\Delta S^\ddagger$ bei der Thermolyse des 1,1', 2,2'-Tetraphenylazoethans (162) bei 106.5 °C in Ethylbenzol^{364, 369)}

	$(k_H/k_D)_d$	E_a	$\Delta S^\ddagger$
	pro D-Atom	(kcal/mol)	(e.u.)
meso-(162)	1.112	33.1	7.6
dl -(162)	1.101	33.2	8.2

Die Aktivierungsparameter der beiden Isomeren kommen jenen des 1,1'-Diphenylazoethans(47) (s. Tab. 24) sehr nahe und stimmen mit einem gleichmäßigen einstufigen Zerfallsmechanismus überein. Die verglichen mit (47) etwas kleineren d -Effekte können entweder sterischen Effekten oder einer Stabilisierung des Übergangszustandes durch eine benachbarte Phenylgruppe zugeschrieben werden^{364, 369)}. Auch der k_{14_N}/k_{15_N} -Wert für meso-(162), 1.0158³⁶⁴⁾, ist kleiner als der entsprechende Wert für 1,1'-Diphenylazoethan (47), 1.0229⁴³⁾.

d -Effekte wurden auch für die Gasphasenthermolyse von Azoalkanen bestimmt^{62, 280, 377)}. Die d -Effekte des Gasphasenzerfalls von 3,3'-Azopropan (113) (s. auch 1.4.5.1.) zeigen, daß im Übergangszustand beide C-N-Bindungen in gleichem Maße gelockert sind⁶²⁾. Die $(k_H/k_D)_d$ -Werte betragen für die dideuterierte Verbindung 1.07 und für die tetradeuterierte Verbindung 1.06 pro Deuterium-Atom. Sie sind jedoch ähnlich dem für die

2-Propylgruppe von (116) gefundenen Wert und deutlich niedriger als für eine vollständige Spaltung der C-N-Bindung erwartet wird. Der für den Zerfall des Methylazo-3-propens (119) gefundene α -Effekt von 1.13 pro Deuterium²⁸⁰⁾ entspricht dem bei (62) gefundenen Wert. Die $\Delta\Delta G^\ddagger/D$ -Werte, wenn man einen zweistufigen Zerfall annimmt, stimmen untereinander und mit Literaturwerten^{362,378)} besser überein als diejenigen für einen einstufigen Zerfall. Für eine weitergehende Interpretation hinsichtlich des Zerfallsmechanismus müßte jedoch die Zerfallsgeschwindigkeit der methyldeuterierten Verbindung (119c) bestimmt werden.



(113)

(113a) X = Y = H

(113b) X = D ; Y = H

(113c) X = Y = D



(119)

(119a) X = Y = H

(119b) X = D ; Y = H

(119c) X = H ; Y = D

	$(k_H/k_D)_{\alpha}$	$\Delta\Delta G^\ddagger/D$ zweistufig	(cal/mol) einstufig
(113a) / (113b)	1.14	121	56
(113a) / (113c)	1.26	99	50
(119a) / (119b)	1.28	98	98

Tab. 26 Sekundärer kinetischer Isotopeneffekt und $\Delta\Delta G^\ddagger/D$ -Werte bei der Gasphasenthermolyse des 3,3'-Azopropens (113) bei 161.65 °C⁶²⁾ und des Methylazo-3-propens (119) bei 126.0 °C²⁸⁰⁾

1.5. Problemstellung

Zu Beginn dieser Arbeit herrschte die Meinung vor, daß beim homolytischen Zerfall symmetrischer Azoalkane die einstufige Freisetzung von Stickstoff der Normalfall ist³⁷⁹⁾. Umstritten waren die Ergebnisse thermochemischer Rechnungen²⁸⁹⁾, der Zerfall in der Gasphase⁶²⁾ und der Zerfall gespannter Systeme^{44,325)}. Weitaus weniger war über den Zerfall unsymmetrischer Azoalkane bekannt. Ein Spektrum von Mechanismen wurde vorgeschlagen, wobei die einstufige und die zweistufige Fragmentierung nur die Extremfälle darstellten. Für Azoalkane mit stark unterschiedlicher Bindungsenergie der beiden C-N-Bindungen lagen Hinweise auf einen zweistufigen thermischen Zerfall vor³⁸⁰⁾. Dies sollte anhand einiger Verbindungen überprüft werden. Die in einigen Arbeiten geäußerte Vermutung, daß bereits bei tert.-Alkylazoalkanen mit unterschiedlicher α und α' -Substitution ein zweistufiger Zerfall auftreten könnte^{24,45)}, regte zu einer Untersuchung der 2,2'-substituierten 2,2'-Azobutane an. In der Diplomarbeit³⁸¹⁾ wurde der thermische Zerfall eines Vertreters dieses Systems untersucht. Diese Arbeit sollte durch die Einführung weiterer α -Substituenten ergänzt werden. Anhand mehrerer der in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Entscheidungskriterien sollten Rückschlüsse auf den Mechanismus des Zerfalls gezogen werden.

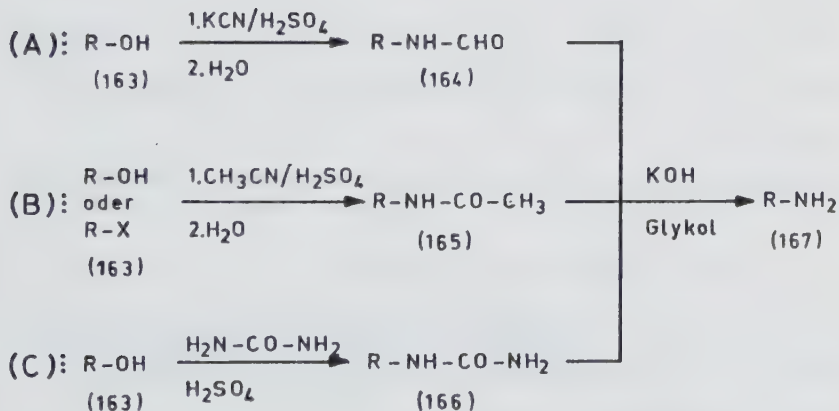
2. SYNTHESEN UND SYNTHESEVERSUCHE

2.1. Synthese der Ausgangssubstanzen

2.1.1. Synthese der Amine



Die Darstellung der Amine (167a-c) erfolgte nach folgenden Methoden:



Methode (A): Addition von Blausäure an die Alkohole (163a,b) unter den Bedingungen einer GRAF-RITTER-Reaktion³⁸²⁻³⁸⁵ führte zu den Formamiden (164a, b), deren alkalische Hydrolyse in siedendem Ethylenglykol die Amine (167a, b) lieferte. Die Darstellung des Amins (167a) nach dieser Methode⁵⁰ wurde bisher nicht beschrieben. Durch eine Modifikation der Aufarbeitung, direktes Abdestillieren des Amins (167) aus der Reaktionslösung, Trocknen und Redestillation, konnte die Ausbeute wesentlich gesteigert werden. Der Alkohol (163) ließ sich durch Umsetzung von Acetophenon mit Ethylmagnesiumbromid darstellen^{386,387} .

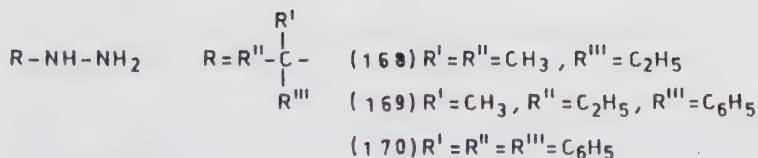
Methode (B): entsprechend Methode (A) wurden (163a, c, X=Br) mit Acetonitril in die N-Acetamide (165a,c) überführt und aufgearbeitet^{383,388} .

Methode (C): (167) ließ sich auch durch alkalische Hydrolyse des Monoalkylharnstoffs (166) gewinnen, der durch säurekatalysierte Alkylierung von Harnstoff mittels (163) leicht zugänglich war³⁸⁹⁻³⁹¹ .

Die Darstellung von (167a) war am ergiebigsten nach Methode (A).

2.1.2. Synthese der Monoalkylhydrazine

Zur Darstellung von Monoalkylhydrazinen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung^{392,393} , von denen die folgenden für (168-171) angewendet wurden:



(171) R = 1-Ad

1. Direkte Alkylierung von Hydrazin oder Hydrazinhydrat
2. N-Aminierung von Aminen mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure
3. Harnstoff-Methode
4. Sydnor-Methode

5. Hydrolytische Spaltung von Hydrazone

Weitere häufig verwendete Verfahren sind:

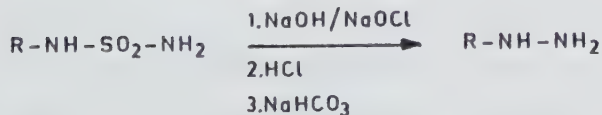
6. N-Aminierung von Aminen mit Chloramin³⁹⁴⁾



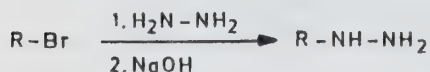
7. Hydrolyse von Diaziridinen³⁹⁵⁾



8. Sulfamid-Methode³⁹⁶⁾



2.1.2.1. Direkte Alkylierung von Hydrazin

(172) R= tert.-C₅H₁₁ (168)

(173) R= 1-Ad (171)

In Anlehnung an Literaturvorschriften^{392b,397)} gelang die bisher nicht beschriebene Darstellung von tert.-Pentylhydrazin (168) durch Alkylierung von wasserfreiem Hydrazin mit tert.-Pentylbromid (172) in absol. Ethanol als Lösungsvermittler durch 15 - 20 h Erhitzen im Glasbombenrohr auf 130 - 140 °C und anschließender Behandlung mit Natronlauge mit 45 % Ausbeute. Die Reaktionsbedingungen wurden nicht optimiert, jedoch zeigten Vorversuche, daß folgende Punkte zu beachten sind:

1. Bessere Ausbeuten wurden erzielt, wenn größere Mengen Alkohol, als zur Lösung der Komponenten erforderlich sind, eingesetzt wurden.
2. Mit Hydrazinhydrat (100 %) wurde bei einem Versuch lediglich eine Ausbeute von 14 % erzielt.
3. Bei Reaktionszeiten von 5 - 7 h wurden Ausbeuten von 36 - 43 % erzielt.
4. Nach Umsetzung im Stahlautoklaven konnte kein Hydrazin isoliert werden. Dies entspricht den Ergebnissen, die WEST-

PHAL³⁹⁷⁾ bei Darstellungsversuchen von tert.-Butylhydrazin erhielt.

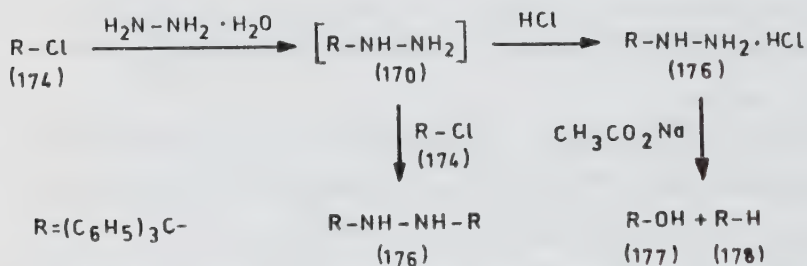
5. Bei Temperaturen oberhalb 140 °C trat explosionsartige Zersetzung ein, was eine genaue Temperaturkontrolle erforderlich machte.

Zur Darstellung des tert.-Pentylbromids (172) wurden drei Literaturvorschriften^{398,399)} bzw. Analogverfahren⁴⁰⁰⁾ getestet, wobei sich die Umsetzung von tert.-Pentanol mit 48 %iger wäßriger Bromwasserstoff-Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure⁴⁰⁰⁾ als ergiebigste Methode erwies.

1-Adamantylbromid (173) wurde entsprechend einer Patentvorschrift⁴⁰¹⁾ mit wasserfreiem Hydrazin bei 160 °C umgesetzt. Nach 8 h Reaktionszeit war ein Umsatz von 97 % (GC) erreicht. Die Freisetzung der Base erwies sich jedoch als problematisch, da in wäßriger Lösung teilweise Umwandlung (ca. 20 %) zu 1-Adamantanol und Adamantan eintrat (GC) (s. 2.1.2.4.).

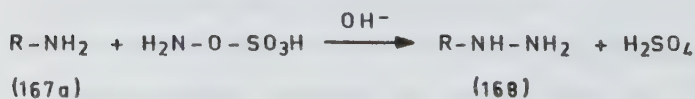
Die Umsetzung von Tritylchlorid (174) mit Hydrazinhydrat nach Literaturvorschriften⁴⁰²⁻⁴⁰⁴⁾ lieferte N,N'-Ditritylhydrazin (175) und ein Rohprodukt, das hinsichtlich seines Schmelzpunktes zwar Tritylhydrazin-hydrochlorid (176) sein konnte, was jedoch IR- und NMR-spektroskopisch nicht eindeutig zu belegen war. Bemerkenswert ist der weite Bereich der in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte. Er reicht von 108 - 113 °C bis 130 - 140 °C⁴⁰²⁻⁴⁰⁴⁾ und wurde sogar bei mehreren Ansätzen unter identischen Versuchsbedingungen erreicht. Versuche, das Rohprodukt durch Umkristallisation zu reinigen oder daraus die

freie Base freizusetzen, verliefen ebenso wie in der Literatur beschrieben^{402,403)} erfolglos.



Das Carbinol (177) und der Kohlenwasserstoff (178) konnten nachgewiesen werden. Dies entspricht der bei anderen Hydrazinen, z. B.⁴⁰⁵⁻⁴⁰⁷⁾ (s. 2.1.2.4.), gefundenen Empfindlichkeit gegenüber polaren Lösungsmitteln. Andererseits können die genannten Produkte auch leicht aus Tritylchlorid entstehen⁴⁰⁸⁻⁴¹⁰⁾. (176) konnte mit Butanon nicht zum entsprechenden Hydrazon umgesetzt werden. Die Darstellung von Tritylhydrazin-hydrochlorid (176) sollte durch Umsetzung von Tritylchlorid mit wasserfreiem Hydrazin ohne Lösungsmittel versucht werden.

2.1.2.2. N-Aminierung mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure



$\text{R} = \text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}-$

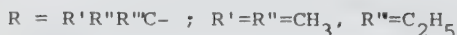
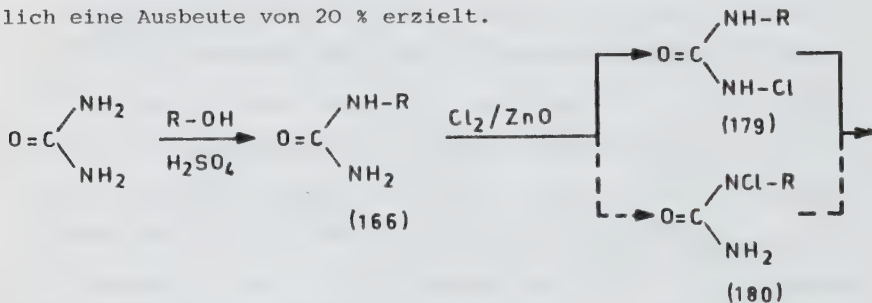
$\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3, \quad \text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5$

Die Methode von SCHMITZ und OHME^{395c)}, durch Umsetzung von Cyclohexanon, Hydroxylamin-O-sulfonsäure und einem Überschuß eines primären Amins monosubstituierte Hydrazine darzustellen, wurde von BÜTTNER und HÜNIG⁴¹¹⁾ und LIM und Mitarbeitern²⁴⁾ ausgenutzt, um tert.-Butylhydrazin zu gewinnen. Entsprechend wurde nun tert.-Pentylamin (167a) in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure zum Hydrazin (168) umgesetzt. Das Hydrazin wurde aus der Reaktionslösung als Hydrazon des Benzaldehyds isoliert und durch Ansäuern in das stabile Hydrochlorid überführt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch geringen experimentellen Aufwand aus, hat jedoch den Nachteil, daß Amin in großem Überschuß benötigt wird.

2.1.2.3. Harnstoff-Methode

Die in zwei Patentanmeldungen von SHEPPARD und KORCZYKOWSKI^{412, 413)} zu allgemein gehaltene Vorschrift, ausgehend vom alkylierten Harnstoff (166) über den N-Alkyl-N'-chlorharnstoff^{412, 413)} (179) bzw. N-Alkyl-N-chlorharnstoff⁴¹³⁾ (180) Monoalkylhydrazine darzustellen, wurde von SCHULZ und MISSOL⁴¹⁴⁾ für tert.-Butylhydrazin ($R=(CH_3)_3C$) modifiziert. Entsprechend dem Formelschema wurde zunächst Harnstoff mittels tert.-Pentanol in schwefelsaurem Medium alkyliert (166)^{390, 415)}. Chlorierung von (166) an einem N-Atom (179 und/oder 180) in wäßriger Suspension mit Chlor und Zusatz von Zinkoxid, Chlorwasserstoff-Eliminierung mit Natronlauge und Ansäuern, ergab das Hydrazinhydrochlorid (181) in 29 % Ausbeute (Lit.^{390, 412, 413)} 40 %)

bezogen auf eingesetzten Alkohol. Die Base wurde mit Natronlauge freigesetzt. Ohne Zusatz von Zinkoxid⁴¹²⁾ wurde lediglich eine Ausbeute von 20 % erzielt.



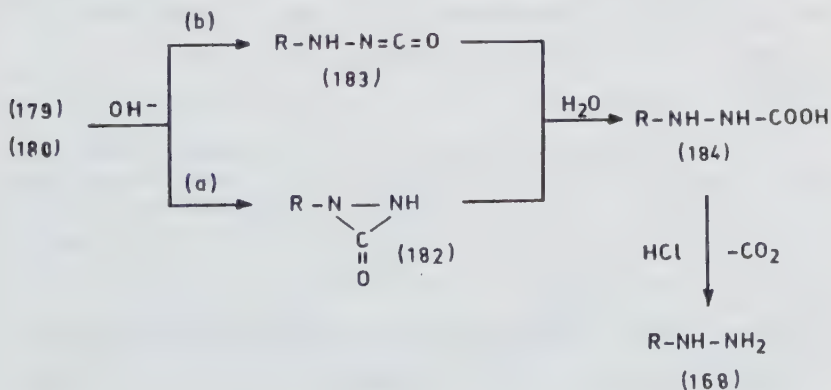
Eine Klärung der Frage, welches N-Atom chloriert wird, steht noch aus.

SHEPPARD und KORCZYKOWSKI^{412,413)} gaben ohne weitere Charakterisierung an, N-Alkyl-N'-chlorharnstoffe (179) ohne Zusatz von Zinkoxid^{412,413)} mit gleichen Ausbeuten und Schmelzpunkten erhalten zu haben. SCHULZ und MISSOL⁴¹⁴⁾ untersuchten nicht, ob es sich um ein Isomerengemisch handelt ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}$). In alkalischem Medium, z. B. bei der SCHESTAKOV-Methode⁴¹⁶⁾ mit Natriumhypochlorit in wäßriger Lauge, wird Chlorierung

am unsubstituierten N-Atom (179) angenommen⁴¹⁷⁾.

BAUMGARTEN und Mitarbeiter⁴¹⁷⁾ fanden bei der Umsetzung von (166, $R=C_6H_5CH_2$, $(CH_3)_3C$) mit tert.-Butylhypochlorit in neutralem Medium lediglich NMR-spektroskopische Hinweise auf die entsprechenden N-Alkyl-N'-chlorharnstoffe (179), schlossen jedoch nicht aus, daß beide N-Chlor-Isomeren gebildet werden oder in einem Gleichgewicht stehen.

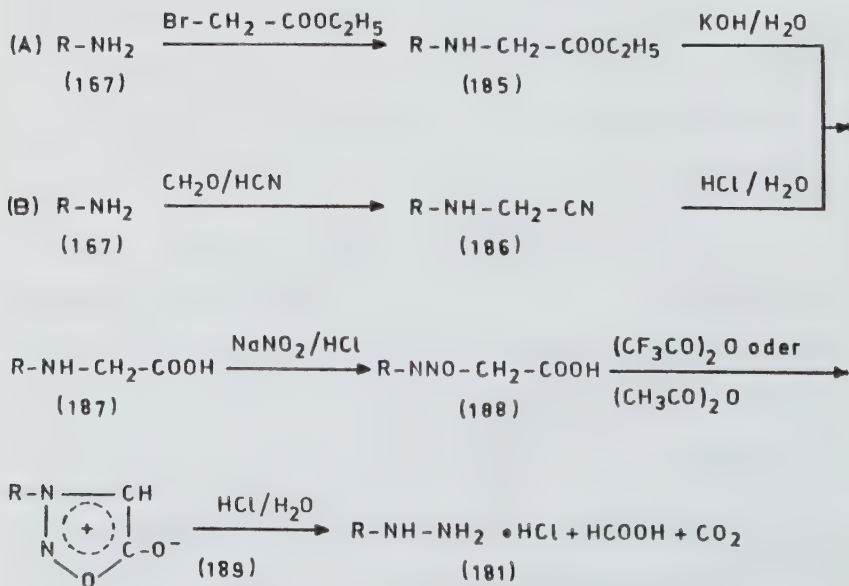
Während die Umsetzung von (180) in alkalischen Medium lediglich über eine N-analoge FAWORSKY-Reaktion⁴¹⁸⁾ (Weg a) möglich ist, wobei nach einer intramolekularen S_N2 -Reaktion das Diaziridinon (182) als instabile Zwischenstufe durchlaufen wird^{417, 419)}, könnte (179) auch nach einem dem HOFMANN-Säureamidabbau^{419, 420)} analogen Mechanismus (Weg b) über das N-Aminoisocyanat (183) zur Hydrazincarbonsäure (184) reagieren, die durch Ansäuern der Reaktionslösung zum Hydrazin (168) gespalten wird.



Die Formulierung der SCHESTAKOV-Methode⁴¹⁶⁾ nach Weg (b) wurde in Frage gestellt⁴²¹⁾.

OHME und PREUSCHHOF⁴¹⁹⁾ zeigten durch ^{15}N -Isotopenmarkierung, daß N-Hydroxyharnstoff-O-sulfonsäure (166, $\text{R}=\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$) mit Natriumethylat-Lösung zu 90 % nach Weg (b) und 10 % nach Weg (a) umgesetzt wird. BAUMGARTEN und Mitarbeiter⁴¹⁷⁾ versuchten erfolglos Diaziridinone (182, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$) IR-spektroskopisch nachzuweisen, hielten jedoch Weg (a) für den bevorzugten Mechanismus.

2.1.2.4. Sydnor-Methode



Durch hydrolytische Spaltung von N-Alkylsydnonen (189), die durch Ringschluß von N-Alkyl-N-nitrosoglycinen (188) erhältlich sind, können Monoalkylhydrazine dargestellt werden⁴²²). Zwei Darstellungen von N-(1-Adamantyl)-glycin (187c) wurden beschrieben:

Weg (A): Alkylierung von 1-Adamantylamin (167c) mit α -Brom-essigsäureethylester und nachfolgende Verseifung des N-substituierten Glycinesters (185c)⁴²³).

Weg (B): Cyanomethylierung von 1-Adamantylamin (167c) (STRECKER-Synthese⁴²⁵), das als Hydrochlorid eingesetzt wird, zum N-substituierten Aminoacetonitril (186c) und anschließende Verseifung^{24, 424}).

Nitrosierung von (187c) in stark saurem Milieu und Umsetzung mit Acetanhydrid²⁴) oder unter milderer Bedingungen mit Trifluoracetanhydrid⁴²⁴) führt zum 3-(1-Adamantyl)-sydnon (189c). In dieser Arbeit wurde nach Weg (B) verfahren. Der Ringschluß zum Sydnon (189c) erfolgte sowohl mit Acetanhydrid als auch mit Trifluoracetanhydrid mit nahezu gleichen Ausbeuten (84 bzw. 83 %) entgegen den Literaturangaben (Lit.⁴²⁴) 84 %, ²⁴) 62 %).

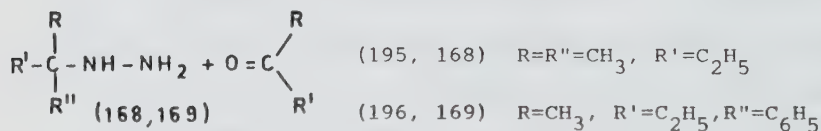
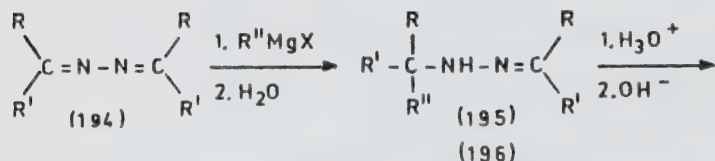
Entsprechend einer Literaturvorschrift für N-tert.-Butylsydnon²⁴) (189, $R=(CH_3)_3C$) wurde N-tert.-Pentylsydnon (189a) dargestellt. Ausgehend von tert.-Pentylamin (167a) wurde nach Weg (B) mit äquimolaren Mengen Blausäure und Formaldehyd umgesetzt und ohne Aufarbeitung von (186a) verseift. Da beim Eindampfen der Reaktionslösung 43 % des eingesetzten Amins

zurückgewonnen wurden, könnte die Ausbeute durch Überschuß Blausäure und Formaldehyd gesteigert werden. Ohne weitere Reinigung wurde zu (188a) nitrosiert. Wie schon für andere Verbindungen beschrieben⁴⁰⁷⁾, lieferte wiederholte Nitrosierung der Reaktionslösung weiteres (188a).

Umsetzung mit Acetanhydrid ergab das Sydnon (189a) in 34 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes Amin (Lit.²⁴⁾ $R=(CH_3)_3C$ 37 %). Die analoge Darstellung von N-2-Phenyl-2-butylsydnon (189b) gelang nicht. 2-Phenyl-2-butylamin (167b) konnte in 30 % Ausbeute (bez. auf eingesetztes Amin) in das entsprechende N-Nitrosoglycin (188b) überführt werden. Umsetzung mit Acetanhydrid 5 h bei 120 °C (Ölbad) ergab lediglich 2-Phenyl-2-buten. Mit dem unter milderen Bedingungen wirksamen Trifluoracetanhydrid könnte diese unerwünschte Reaktion vielleicht vermieden werden. Während sich das N-tert.-Pentylsydnon (189a) in mit Chlorwasserstoff gesättigter methanolischer Lösung mit 32 % Ausbeute (Lit.²⁴⁾ $R=(CH_3)_3C$, 35 %) zum Hydrochlorid des Hydrazins (181a) zersetzen ließ, wurde 3-(1-Adamantyl)-sydnon (189c) nach dieser Methode²⁴⁾ und auch in wäßrig-alkoholischer Salzsäure⁴²⁴⁾ mit nachfolgender alkalischer Aufarbeitung unter Stickstoff nur in Ausbeuten <10 % zum entsprechenden Hydrazin umgesetzt. Adamantan und 1-Adamantanol wurden gaschromatographisch als Hauptprodukte der Reaktion identifiziert. DAENIKER⁴²⁴⁾ gab an, weder nach Umlösen aus Ether noch nach Sublimation einwandfreie Analysenpräparate erhalten zu haben. Die seiner Veröffentlichung zugrunde liegenden Laborprotokolle⁴²⁶⁾ zeigten,

2.1.2.5. Hydrolytische Spaltung von Hydrazonen

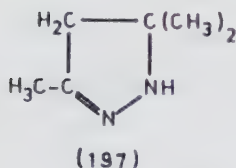
Monosubstituierte Hydrazone, die durch 1,2-Addition von GRIGNARD-Reagenzien der Lithiumalkylen an Ketazine erhalten werden (2.1.3.), lassen sich hydrolytisch zu Monoalkylhydrazinen und Carbonylverbindung spalten^{406,428,429}.



Das Hydrazon (196) wurde nach der Literaturvorschrift⁴⁰⁶) mit Oxalsäuredihydrat zum Salz des entsprechenden Hydrazins umgesetzt und das Hydrazin (169) anschließend in alkalischer Lösung freigesetzt.

Bei Versuchen das Hydrazon (195), das als Gemisch mit dem Ketazin (194) vorlag, (s. 2.1.3.) zu spalten, konnte weder festes Oxalat noch nach alkalischer Aufarbeitung das Hydrazin (168) selbst isoliert werden. Die Vorschrift von KLAGES und Mitarbeitern⁴³⁰), durch Umsetzung von Acetonazin (194, R=R'=CH₃) mit Methylmagnesiumbromid und anschließender Behandlung mit Salzsäure das Hydrochlorid des tert.-Butylhydrazins (168, R=R'=R''=CH₃) in 30 - 60 % Ausbeute herzustellen, wurde

von CHACO und RABJOHN⁴³¹⁾ widerlegt.



Sie fanden 18 % Hydrochlorid des 3,3,5-Trimethyl- Δ^2 -pyrazolins (197)⁴³²⁾, eine große Menge Hydrazinhydrochlorid und nur ca. 3 % tert.-Butylhydrazinhydrochlorid.

2.1.2.6. Vergleich der Methoden

In Tab. 1 sind die zur Darstellung von tert.-Pentylhydrazin (168) verwendeten Verfahren hinsichtlich der erzielten Ausbeuten und entsprechende Literaturwerte zusammengefaßt. Durch direkte Alkylierung von Hydrazin konnte zwar die höchste Ausbeute erzielt werden. Dieses Verfahren mußte jedoch aus apparativen (Bombenrohr, Heizung) und Sicherheitsgründen (sehr explosiv) auf vergleichsweise kleine Ansätze beschränkt werden. Aus diesen Gründen ist die Harnstoff-Methode vorzuziehen. Weiterhin ist zu bedenken, daß sich die in Tab. 27 angegebene Ausbeute von 29 % auf käufliches tert.-Pentanol bezieht, während für die anderen Methoden zunächst noch das Halogenid bzw. das Amin dargestellt werden mußten. Die Sydnor-Methode kann aufgrund der vielen Syntheseschritte nicht empfohlen werden.

Verfahren	Ausbeute (%)	Lit.-Ausbeute (%)	Lit.	Ausbeute bezogen auf
direkte Alkylierung	45	2-10 ^{b, c)}	433)	Halogenid
N-Aminierung	11 ^{a)}	12 ^{b)}	24)	Amin
Harnstoff-Methode	29 ^{a)}	40 ^{a)}	434)	Alkohol
Sydnor-Methode	11 ^{a)}	13 ^{b)}	24)	Amin

Tab. 27 Vergleich der zur Darstellung von tert.-Pentylhydrazin (168) verwendeten Methoden

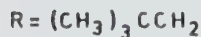
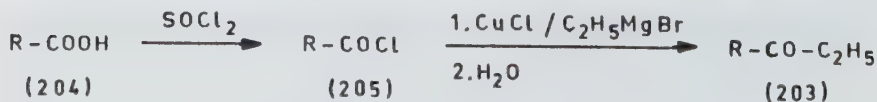
a) Hydrochlorid

b) tert.-Butylhydrazin-hydrochlorid

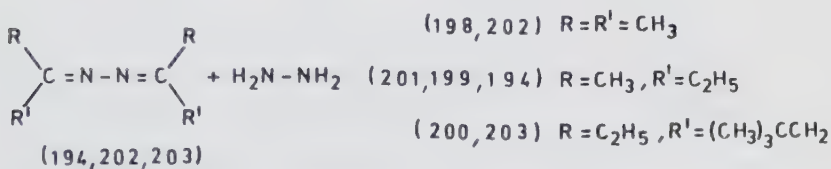
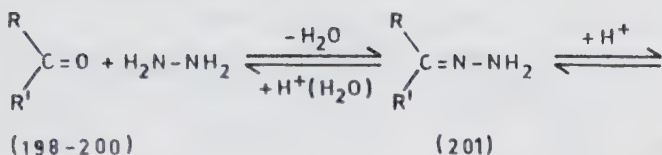
c) durch 60 h Erhitzen von tert.-Butylchlorid mit wasserfreiem Hydrazin in Methanol unter Rückfluß

2.1.3. Synthese der Ketazine und Hydrazone

Ketone reagieren mit Hydrazin primär unter Bildung von Ketonhydrazonen, die mit den entsprechenden Ketazinen und Hydrazin im Gleichgewicht stehen. Es ist daher möglich, aus Ketazinen mit überschüssigem Hydrazin die Hydrazone zurückzuerhalten⁴³⁵⁾.



Rückflußkochen der Ketone (198-200) mit 80%igem Hydrazinhydrat ergab die Ketazine (194, 202, 203)^{328, 436, 437)}.



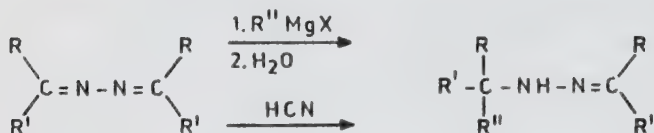
Die Carbonsäure (204) wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid (205) überführt. Das Keton (203) wurde nach der DUBOIS-Methode⁴³⁸⁾ durch Umsetzung von (205) mit Ethylmagnesiumbromid in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid erhalten³⁸⁷⁾.

NMR-spektroskopisch wurden die von JACQUIER und Mitarbeitern⁴³⁷⁾ beschriebenen drei Konfigurationsisomeren des Ketazins (194), anti-anti- syn-syn und anti-syn, nachgewiesen.

Butanonazin (194) konnte entsprechend einer Literaturvorschrift für (202)⁴³⁹⁾ in Butanonhydrazon (201) überführt werden.

GRIGNARD-Reaktion von Butanonazin (194) mit Phenylmagnesiumbromid ergab das Hydrazon (196)⁴⁰⁶⁾. Diphenyl entstand ähnlich einer WURTZ-FITTIG-Reaktion⁴⁴⁰⁾ als Nebenprodukt⁴²⁸⁾, störte

jedoch die weitere Umsetzung des Hydrazons (196) zu Azoverbindungen (2.1.4.) nicht und konnte bei deren säulenchromatographischer Reinigung leicht abgetrennt werden.



(202) $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$

(195) $\text{R} = \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$

(194) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$

(196) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$

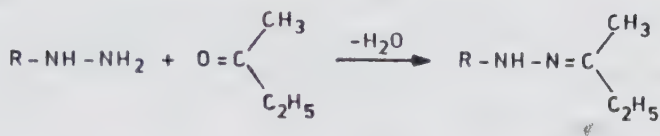
(206) $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{CN}$

(207) $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{CN}$

(Durch Drehbandkolonnendestillation konnte das Biphenyl vom Hydrazon (196) getrennt werden). Die analoge Reaktion von Butanonazin (194) mit Methylmagnesiumiodid ergab lediglich ca. 42 % Umsatz zum Hydrazon (195), das durch Drehbandkolonnendestillation auf ca. 72 % angereichert werden konnte.

Durch Addition von Cyanwasserstoff an die Ketazine (194, 202) in Chloroform bei tiefer Temperatur ließen sich die Hydrazone (206, 207) darstellen⁴⁴¹⁾. Unter den in den Literaturvorschriften^{45, 442)} zur Darstellung von (206) angegebenen Bedingungen, Zusammengeben der unverdünnten Komponenten unter Eiskühlung und Stehenlassen bei Raumtemperatur, entstand ein Produktgemisch aus Hydrazon (207), N,N'-Dialkylhydrazin (Addition von

zwei Molekülen Cyanwasserstoff an ein Molekül Ketazin (194), s. 2.1.4.) und unumgesetztem Ketazin.



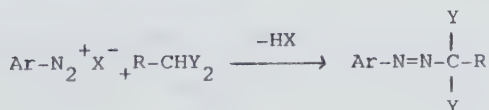
Die in der Literatur nicht beschriebenen Hydrazone (195, 209) und das Hydrazon (210) ^{443, 444} wurden durch Zusammengeben der Hydrazine und Keton in Überschuß und Erwärmen erhalten. Syn- und anti-Isomere ^{14a, 445} der Hydrazone (195, 201, 206 und 210) konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

2.2. Synthese der Azoverbindungen

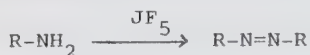
2.2.1. Darstellungsmethoden

Die Darstellung der Azoverbindungen erfolgte nach folgenden Verfahren:

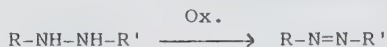
1. Kupplung von aromatischen Diazoniumsalzen mit aktiven Methylenverbindungen ⁴⁴⁶⁻⁴⁵⁴ .



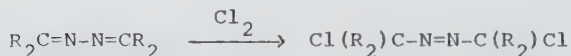
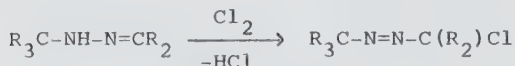
2. Oxidative Kupplung von primären tert.-Alkylaminen mit Iodpentafluorid⁴⁵⁵⁾.



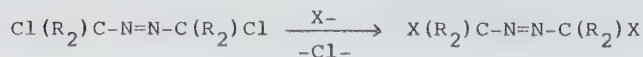
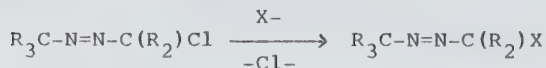
3. Oxidation von N,N'-Dialkylhydrazinen^{456,457)}.



4. α -Monochlor- und α, α' -Dichlorazoalkane durch Anlagerung von Chlor an Hydrazone bzw. Ketazine⁴⁵⁸⁻⁴⁶²⁾.

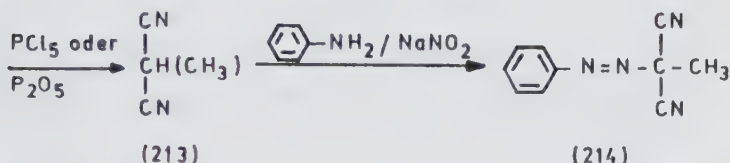
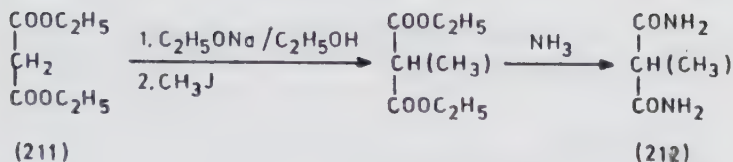


5. Azoalkane durch nucleophile Substitution aus Chlorazoalkanen⁴⁶³⁾.



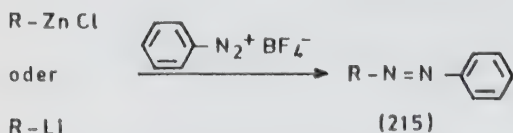
Die Verfahren wurden nicht optimiert. Kristallin anfallende Produkte wurden umkristallisiert. Ölige Rohprodukte wurden säulenchromatographisch gereinigt.

2.2.2. Phenylazo-2-methylpropandinitril



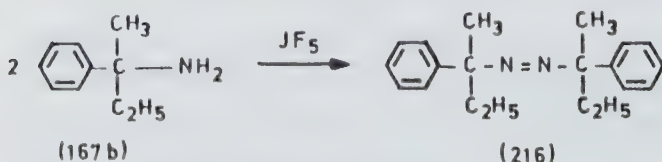
Durch Diazotierung von Anilin und Kupplung mit Methylpropandinitril (213) entstand das Azodinitril (214)⁴⁶⁴⁾, das in reiner Form als hellgelbes Öl vorliegt und sich selbst unter Licht- und Luftsauerstoff-Einfluß rasch dunkel verfärbt⁴⁶⁵⁾. Die Gewinnung des Methylpropandinitrils (213) gelang über die Methylierung des Diesters (211)⁴⁶⁶⁾, Überführung in das entsprechende Diamid (212)⁴⁶⁷⁾ und anschließende Wasserabspaltung durch Erwärmen über Phosphorpentoxid⁴⁶⁸⁾ oder Phosphorpentachlorid. Dieser präparative Umweg wurde gewählt⁴⁴⁴⁾, da die direkte Alkylierung des Propandiamids⁴⁶⁹⁾ oder des Propandinitrils⁴⁷⁰⁾ größtenteils zu Dialkylverbindungen führte^{444,450)}. Extraktive Alkylierung in wäßrig-alkalischer Lösung unter Katalyse quart. Ammoniumverbindungen⁴⁷¹⁾ könnte jedoch erfolgreich sein. Zur Darstellung unsymmetrischer aromatisch-ali-

phatischer Azoverbindungen (215) eignete sich auch die Kupplung zinkorganischer⁴⁷²⁾ oder lithiumorganischer⁴⁷³⁾ Verbindungen mit Benzoldiazonium-tetrafluoroborat.



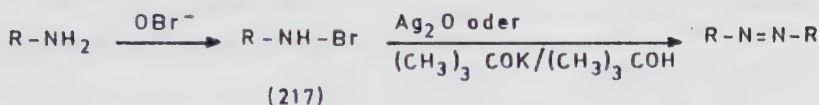
2.2.3. 2,2'-Diphenyl-2,2'-azobutan

Die von STEVENS⁴⁷⁴⁾ eingeführte Methode, primäre Amine durch oxidative Kupplung bei -10° bis -20°C mit Iodpentafluorid in die entsprechenden symmetrischen Azoalkane überzuführen, kann aufgrund der starken dehydrierenden Wirkung des Iodpentafluorids nur auf primäre tert.-Alkylamine angewendet werden⁴⁷⁴⁾. Viele verschieden alkylsubstituierte Azoalkane wurden nach dieser Methode synthetisiert^{455,475)}.



Entsprechend wurde das als gelbes Öl beschriebene Azoalkan (216) aus dem Amin (167b) erhalten^{179,476)}. Nach vorangehender säulenchromatographischer Reinigung (Aluminiumoxid neutral, absol. Petrolether) konnte (216) jedoch durch Tieftem-

peratur-Kristallisation aus Ethanol als hellgelbe Festsubstanz mit Schmp. 28 °C isoliert werden.



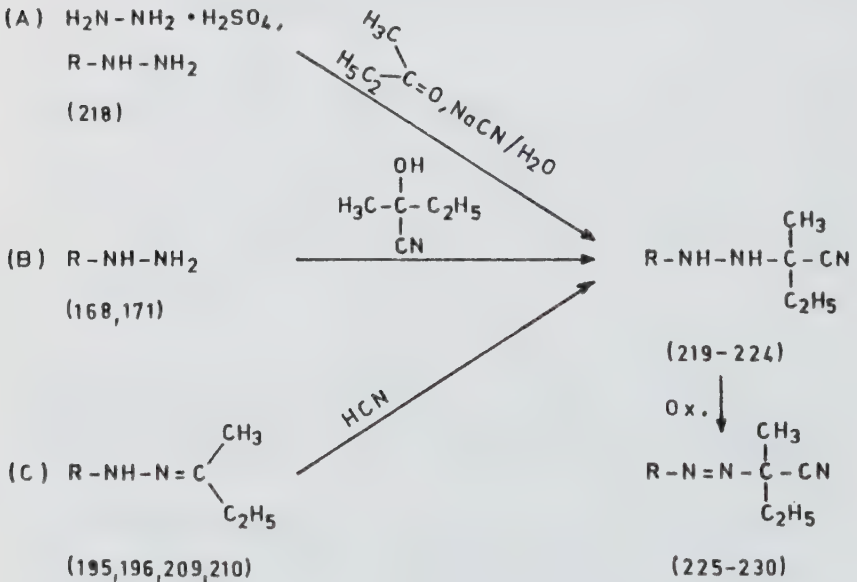
Primäre tert.-Alkylamine konnten auch mit Natriumhypochlorit⁴⁷⁷⁾ und nach vorangehender Überführung in die N-Bromamine (217) mit Silberoxid⁴⁷⁸⁾ oder Kalium-tert.-butylat⁴⁷⁹⁾ zu den entsprechenden Azoalkanen oxidiert werden.

2.2.4. Azonitrile

Die N-Alkyl-N'-(α -cyanalkyl)-hydrazine bzw. N,N'-Bis-(α -cyanalkyl)-hydrazine (219-224) waren nach drei Verfahren zugänglich:

- (A) Umsetzung von Hydrazinsulfat mit Butanon und Natriumcyanid nach der von OVERBERGER^{480,481)} ausgearbeiteten Methode ergab (222). Entsprechend wurde aus Benzoesäurehydrazid (220) in 62 % Ausbeute (Lit.⁴⁸²⁾ 61 %) erhalten. Die Ausbeute ließ sich durch Überschuß Butanon und Natriumcyanid auf 74 % steigern.
- (B) Alkylierung der Monoalkylhydrazine (168, 171) mit Butanoncyanhydrin ergab nach Analogvorschriften⁴⁸³⁾ die Verbindungen (221, 223).
- (C) Durch Addition von Cyanwasserstoff an die C=N-Doppelbindung der Hydrazone (209, 210, 195, 196) entstanden die

entsprechenden Hydrazine (219, 221, 223, 224). Eine Reihe weiterer unsymmetrischer Hydrazine wurde nach diesem Verfahren erhalten^{24,484,485}).



(210) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ (219, 225)

(218) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ (220, 226)

(171, 209) $\text{R}=1-\text{Ad}$ (221, 227)

$\text{R}=\text{R}'(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}-$

$\text{R}'=\text{CN}$ (222, 228)

(168, 195) $\text{R}'=\text{CH}_3$ (223, 229)

(196) $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ (224, 230)

Durch Oxidation der Hydrazine (219-224) wurden die entsprechenden Azonitrile (225-230) erhalten. In Tab. 28 sind die verwendeten Oxidationsmittel und die damit erzielten Ausbeuten zusammengefaßt.

Tab. 28 Darstellung der Azonitrile

Azonitril	Methode	Oxidations- mittel	Ausbeute a)	Lit.aus- beute %	Lit.
(225)	C	$K_3Fe(CN)_6$	80	-- ^{b)}	444,450)
(226)	A	$Pb(OAc)_4$	38	-- ^{b)}	482,486)
		HgO	--	--	
		$K_3Fe(CN)_6$	--	--	
(227)	B	HgO	5 ^{c)}	31 ^{d)}	24)
	C	HgO	43	--	
(228)	A	Br_2	74	79	481)
(229)	B	Br_2	34	65,5 ^{d)}	24)
	C	Br_2	20 ^{e)}	69, NaOCl ^{d, f)}	485)
(230)	C	Br_2	39	--, NaOCl ^{d)}	485)

a) Ausbeute bezogen auf Monoalkylhydrazin bzw. Hydrazon

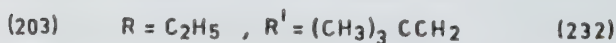
b) keine Angabe

c) Ausbeute bezogen auf 1-Adamantylbromid d) entsprechendes Azoisobutyronitril e) geringe Ausbeute, da chromatographische Abtrennung von (228) f) bezogen auf entsprechendes Monoalkylhydrazin

Die Oxidation des (220, $R=C_6H_5CO$) analogen Hydrazins mit den N,N' -Substituenten Benzoyl bzw. 2-Cyanpropyl wurde in der Literatur mit Kaliumhexacyanoferrat (III)⁴⁴⁴⁾ und mit Bleitetraacetat⁴⁸²⁾ beschrieben. Versuche einer destillativen⁴⁸²⁾ oder säulenchromatographischen Reinigung⁴⁴⁴⁾ scheiterten, da Zersetzung eintrat. (220) konnte mit gelbem Quecksilberoxid nicht oxidiert werden. Mit Kaliumhexacyanoferrat (III) wurde zwar das Azonitril (226) erhalten, jedoch zersetzte sich die Verbindung bei der säulenchromatographischen Reinigung (Wasserkühlung, 14 °C) unter Gasentwicklung. Erfolgreicher verlief die Oxidation mit Bleitetraacetat und nachfolgende säulenchromatographische Reinigung (Eiswasser/Natriumchlorid-Kühlung, -10 °C, Kieselgel, absol. CH_2Cl_2). Das zähflüssige Produkt wurde nach Lagerung bei -25 °C fest (Schmp. 8 - 9 °C).

2.2.5. Chlorazoalkane

Ketazine addieren bei -60 °C Chlor unter Bildung von α, α' -Dichlorazoalkanen⁴⁸⁷⁻⁴⁸⁹⁾.



Die Chlorierung von Hydrazonen zu α -Monochlorazoverbindungen wurde bisher nur in wenigen Beispielen⁴⁹⁰⁾ beschrieben.

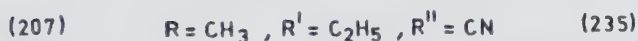
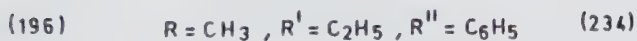
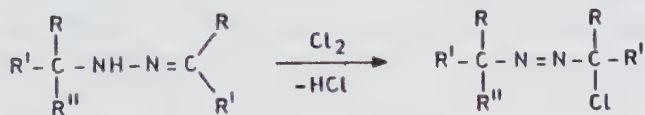


Tabelle 29 faßt die dargestellten Chlorazoalkane zusammen, die ohne Reinigung direkt in die Folgereaktionen eingesetzt wurden.

Chlorazoalkan	Lösungsmittel	Ausbeute	Lit. aus-	Lit.
		%	beute %	
(231)	Petrolether	91	80	387,461)
(232)	"	40	45	387,461)
(233)	"	80	--	
(234)	CH_2Cl_2	91	--	
(235)	Petrolether	46	85 ^{a)}	45)

Tab. 29 Darstellung der Chlorazoalkane

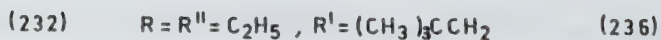
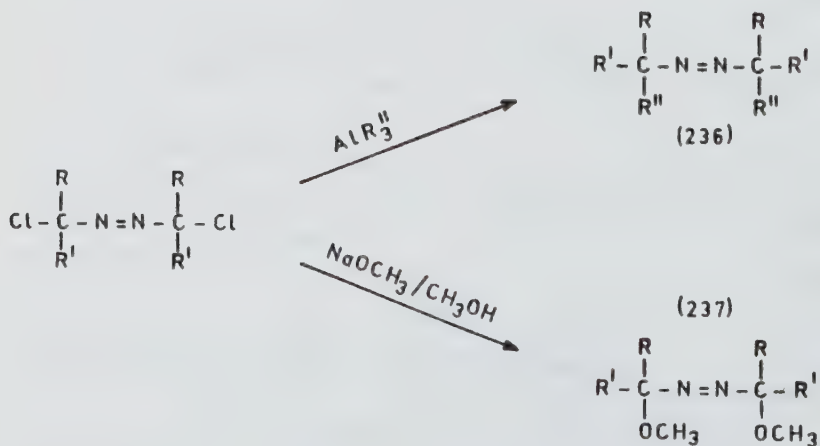
a) (235, $\text{R} = \text{R}^{\text{I}} = \text{CH}_3$, $\text{R}^{\text{II}} = \text{CN}$)

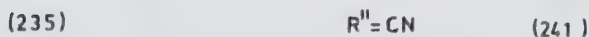
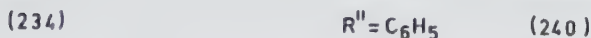
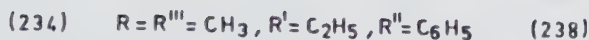
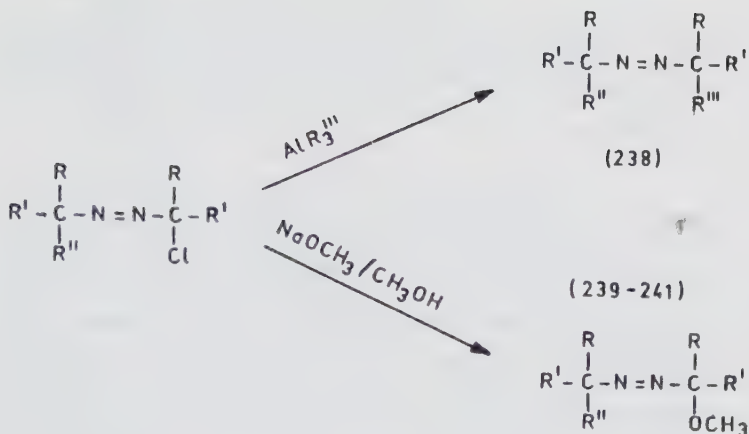
Die Chlorierung des Hydrazons (196) zu (234) wurde sowohl ohne Lösungsmittel als auch in Suspensionen in Petrolether

und CH_2Cl_2 durchgeführt, wobei in CH_2Cl_2 die höchste Ausbeute erzielt wurde. (234), das bei der Chlorierung in Petrolether bei -60°C kristallin anfiel, zersetzte sich bei ca. -20 bis -30°C unter Dunkelfärbung.

2.2.6. α, α' -Dialkyl- und $\alpha, (\alpha')$ -(Di)methoxyazoalkane

Die Chloratome in α -Chlorazoverbindungen können leicht durch andere Nucleophile ersetzt werden⁴⁹¹⁾. Während mit α, α' -Dichlorazoalkanen zahlreiche Substitutionen durchgeführt wurden, sind für α -Monochlorazoalkane bisher nur wenige Beispiele bekannt^{490, 492)}.





Das zur Darstellung sterisch anspruchsvoller symmetrischer tert.-Azoalkane, wie z. B. (236), entwickelte Verfahren, die Umsetzung von *α, α'*-Dichlorazoalkanen mit Aluminiumtrialkylen⁴⁹³⁾, konnte erfolgreich zur Darstellung der unsymmetrischen Verbindung (238) angewendet werden. Das für die Substitution von Chloratomen durch Methoxy-Gruppen beschriebene Verfahren⁴⁹⁴⁾, Umsetzung der Chlorazoverbindung mit Natriummethylat in absol. Methanol bei 0 °C und Nachreaktion bei Raumtemperatur, erwies sich als ungünstig zur Darstellung der Verbindungen (237) und

(239-241), da teilweise Zersetzung der Chlorazoverbindungen eintrat. Dies konnte durch Umsetzung bei -60°C vermieden werden⁴⁹⁵⁾. Die durchgeführten Substitutionsreaktionen sind in Tab. 30 zusammengefaßt.

Azoalkan	Reagens	Ausbeute % ^{a)}	Lit. aus- beute %	Lit.
(236)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	40	24	387, 461)
(237)	NaOCH_3	25	58 ^{c)}	30)
(238)	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	55 ^{b)}	--	
(239)	NaOCH_3	46	--	
(240)	"	28 ^{b)}	--	
(241)	"	58	84 ^{d)}	45)

Tab. 30 Darstellung der α, α' -Dialkyl und $\alpha, (\alpha')$ -(Di)Methoxy-azoalkane

a) Ausbeute bezogen auf das Chlorazoalkan

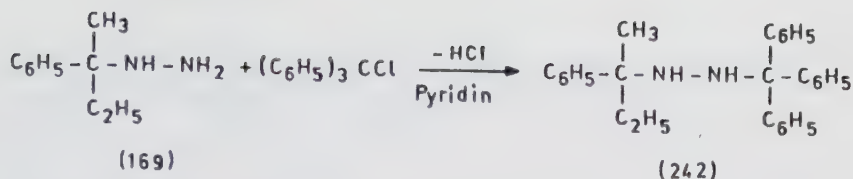
b) Ausbeute bezogen auf das Hydrazon (196)

c) (237, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$)

d) (241, $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CN}$)

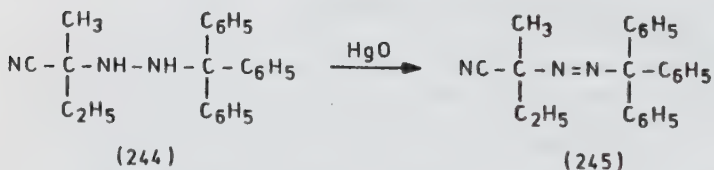
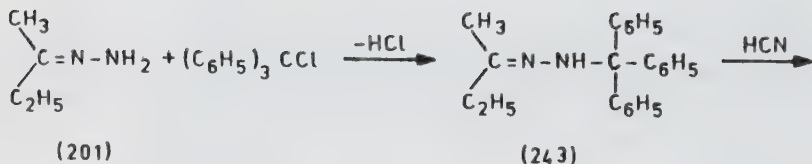
2.2.7. Versuche zur Darstellung von Triphenylmethylazoalkanen

Azoverbindungen des Typus $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sollten, analog der Synthese von Arylazotriphenylmethanen z. B. (20, 81)⁴⁹⁶⁻⁴⁹⁹⁾, aus Alkylhydrazin und Triphenylmethylchlorid darstellbar sein.



Umsetzungen von 2-Phenyl-2-butylhydrazin (169) mit Tritylchlorid unter den beschriebenen Bedingungen der Darstellung von (20) in Ether^{404,497-500}, Benzol, Toluol oder Dioxan sowohl in Gegenwart als auch ohne Pyridin lieferten nur geringe Mengen öligen Produkts, das nicht bestimmt werden konnte. Nach einer neueren Vorschrift¹¹⁷⁾ wurde zunächst in Tetrahydrofuran und Triethylamin und anschließend sofort weiter mit H_2O_2 umgesetzt. Aus dem resultierenden Öl konnte eine kristalline Verbindung isoliert werden, die zwar unter Gasentwicklung zerfiel, jedoch spektroskopisch keinerlei Hinweise auf eine Azoverbindung lieferte.

Ein Grund für den Mißerfolg könnte sein, daß bei Alkylhydrazinen das substituierte Stickstoffatom basischer ist als bei Arylhydrazinen⁵⁰¹⁾, und deshalb der nucleophile Angriff des Tritylchlorids trotz α -Alkylsubstitution an diesem Stickstoffatom erfolgt. OBERLINNER⁵⁰²⁾ vermutete dies bei der Reaktion des weniger sperrigen Cyclohexylhydrazins mit Tritylchlorid. Erfolgversprechender verlief ein Vorversuch zur Darstellung von (245).



Alkylierung des unsubstituierten Hydrazons (201), und Cyanwasserstoff-Addition ergab ein Rohprodukt, dessen IR- und NMR-Daten mit der Struktur (244) übereinstimmten. Quecksilberoxydation lieferte ein kristallines, aber uneinheitliches Produkt. Die nicht mehr vorhandene NH-Bande im NMR deutete auf Umsetzung hin. Nach Versuchen der säulenchromatographischen Reinigung konnten jedoch keine UV-spektroskopischen Hinweise (N=N-Bande) auf (245) erhalten werden.

2.3. Synthese der Vergleichssubstanzen

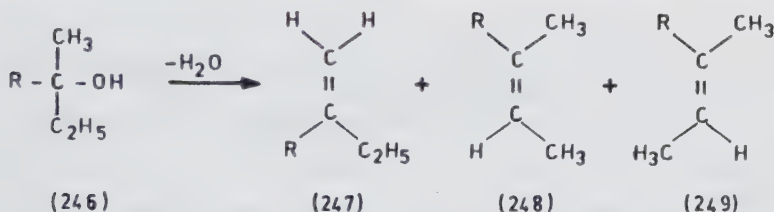
Zu den Produktanalysen wurden Vergleichssubstanzen benötigt. 2-Phenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan und 2,3-Dimethyl-2,3-diethylsuccinonitril waren analysenrein im Arbeitskreis vorhanden³¹⁰⁾.

2.3.1. 1-Adamantanol

Durch Hydrolyse von 1-Adamantylbromid⁵⁰³⁾ mit Salzsäure in Dimethylformamid wurde 1-Adamantanol synthetisiert⁵⁰⁴⁾.

2.3.2. Olefine

Während die Dehydratisierung von 2-Phenyl-2-butanol (246, R= C₆H₅) in Gegenwart von Phosphorsäure analog Literaturvorschriften⁵⁰⁵⁾ zu den entsprechenden Olefinen (247-249) führte, wurde Butanoncyanhydrin (246, R=CN) un-



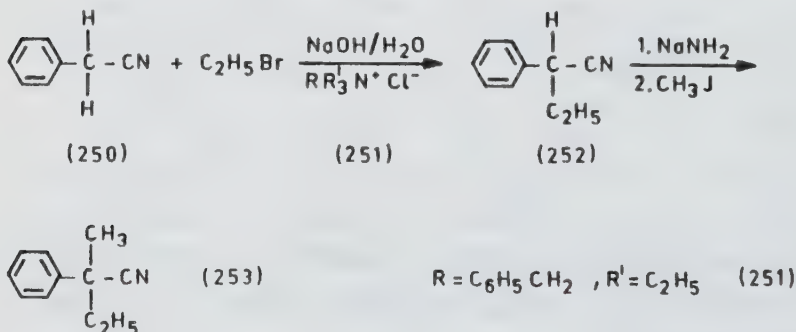
ter gleichen Bedingungen zu Butanon und Cyanwasserstoff gespalten^{506,507)}.

Die Darstellung der α, β -ungesättigten Nitrile (247-249), R=CN gelang nach drei Verfahren⁵⁰⁷⁾:

- a) Wasserabspaltung aus (246, R=CN) mit Thionylchlorid in absol. Pyridin in Analogie zu Literaturvorschriften⁵⁰⁸⁻⁵¹⁰⁾,
- b) Wasserabspaltung aus (246, R=CN) mit Phosphorpentoxid in absol. Chloroform⁵¹¹⁾,
- c) Überführung von (246, R=CN) mit Acetylchlorid in das Acetat und anschließende Pyrolyse nach dem Destillationsverfahren⁵¹²⁾ bei 450 - 480 °C an Tonscherben. Die Pyrolyse an Borsilikat-Glaskörpern lieferte lediglich 2-Ethylacrylnitril (247, R=CN). Mit Tonscherben wurden vermutlich aufgrund ihres sauren Charakters^{513,514)} auch die beiden Isomere des 2-Methylcrotonitrils (248, 249, R=CN), Angelikasäurenitril und Tiglinsäurenitril gebildet.

2.3.3. Gesättigte Nitrile

2-Methylbutyronitril entstand durch KOLBE-Nitrilsynthese⁵¹⁵⁾ aus 2-Brombutan und Natriumcyanid in Triethylenglykol⁵¹⁶⁾. Phenylacetonitril (250) wurde durch extraktive C-Alkylierung⁴¹⁷⁾ mit Ethylbromid und katalytischen Mengen quart. Ammoniumverbindung (251) in 50%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung in (252)⁵¹⁷⁾ und anschließend mit Natriumamid und Methyljodid in (253) überführt⁵¹⁸⁾.



2.3.4. Kohlenwasserstoffe

2,3-Diphenylbutan wurde durch Dimerisierung von Ethylbenzol mit Di-tert.-butylperoxid dargestellt^{310, 519)}.

1,1-Diphenylethen wurde katalytisch mit Palladium und Wasserstoff⁵²⁰⁾ zu 1,1-Diphenylethan hydriert.

2.3.5. 2-Methoxybutan

Sek.-Butylalkohol wurde analog einer Literaturvorschrift⁵²¹⁾ mit etherischer Diazomethan-Lösung⁵²²⁾ in Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat zum entsprechenden Methylether umgesetzt.

2.4. Charakterisierung der Azoverbindungen durch physikalisch-chemische Methoden

Zum Beweis der Struktur der einzelnen Azoverbindungen wurden neben den im experimentellen Teil angegebenen Schmelzpunkten, soweit die Verbindungen in festem Zustand vorlagen, und Elementaranalysen auch IR-, NMR-, UV- und Massenspektren herangezogen.

2.4.1. IR-Spektren

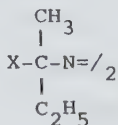
Die C=N-Valenzschwingung konnte bei allen α -Cyan-substituierten Azoverbindungen als scharfe Bande mittlerer bis schwacher Intensität zwischen 2220 und 2250 cm^{-1} beobachtet werden⁵²³). Die 2,2'-symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane zeigten keine Absorption im Bereich von 1500 - 1600 cm^{-1} , die man der N=N-Valenzschwingung zuordnen könnte⁵²⁴). Diese Schwingung ist allgemein bei symmetrischen Azoverbindungen, die in der trans-Anordnung vorliegen, IR-inaktiv⁵²⁵⁻⁵²⁷). Auch bei den in α -Stellung verschieden substituierten 2,2'-Azobutanen fehlte diese Absorption⁵²⁸). Dagegen konnte beim 2-Benzoylazo-2-cyanbutan (226) die für entsprechende Verbindungen beschriebene N=N-Schwingung (bei ca. 1550 cm^{-1})⁴⁸²) neben den Aromatenskelett-Schwingungen als Bande mittlerer Intensität bei 1553 cm^{-1} erkannt werden. Diese Bande trat bei der Hydrazoverbindung (220), aus der (226) dargestellt wurde, nicht auf. Bei den Phenylazoverbindungen (214) und (225) trat bei 1587 bzw. 1583 cm^{-1} eine schwache Bande auf, die wahrscheinlich nicht der N=N-Schwin-

gung, sondern einer aromatischen C=C-Valenzschwingung zuzuordnen ist⁵²⁹⁾.

2.4.2. ^1H -NMR-Spektren

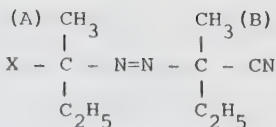
Die 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren der 2,2'-Azobutane ließen sich hinsichtlich des Einflusses der α, α' -Substituenten auf die chemische Verschiebung der Protonen-Signale vergleichen. Hierzu eigneten sich besonders die Singulett-Signale der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppen, die im Gegensatz zu den Signalen der $\alpha\text{-CH}_2$ - und $\beta\text{-CH}_3$ -Gruppen bei allen Verbindungen dem jeweiligen Alkylrest zugeordnet werden konnten. Die α -Substituenten bewirkten in der Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CN} > \text{Cl}$ stärkere Abschirmung der $\alpha\text{-CH}_3$ -Protonen. (Tab. 31, 32)

Tab. 31 α -Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung des CH_3 -Singuletts der Azobutane, 60 MHz-Spektren



Azobutan	Substituent X	CH_3 -Signal (τ)	Lösungsmittel
(237)	CH_3O	8.85	CCl_4
(216)	C_6H_5	8.55	CCl_4
(228)	CN	8.32	CCl_4
(231)	Cl	8.21	CDCl_3

Tab. 32 α -Substituenteneinfluß auf die chemische Verschiebung der α - CH_3 -Singulettts der Azonitrile, 60 MHz-Spektren



Azonitril	X	CH_3 -Signal (A) in τ	CH_3 -Signal (B) in τ	Lösungsmittel
(229)	CH_3	8.83	8.44	CCl_4
(241)	CH_3O	8.69	8.34	CDCl_3
(230)	C_6H_5	8.57	8.43, 8.48	CCl_4
(228)	CN	8.32	8.32	CCl_4
(235)	Cl	8.21	8.38	CCl_4

Die Signale der aliphatischen Protonen waren bei allen symmetrisch substituierten Azobutanen aufgespalten ($<1\text{Hz}$). Dies ist sicherlich durch die meso- und dl-Formen dieser Verbindungen bedingt. Bei den unsymmetrisch substituierten Azobutanen fiel lediglich die Aufspaltung eines α - CH_3 -Signals auf (Tab. 32, Signal (B) der Verbindung (230).

2.4.3. UV-Spektren

Die UV-Spektren der 2,2'-Azobutane zeigten den für aliphatische trans-Azoverbindungen charakteristischen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang⁵³⁰⁻⁵³² bei $\lambda_{\text{max}} = 346.5 - 383 \text{ nm}$ mit kleinen Extinktions-

koeffizienten, $\epsilon = 11.1 - 31.4$. Ein geringer α -Substituenteneffekt konnte festgestellt werden. $\lambda_{\max}$ nahm in der Reihenfolge $\text{CH}_3\text{O} \geq \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > (\text{Cl}) > \text{CN}$ und ϵ in der Reihenfolge $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3\text{O} > \text{CN} > \text{CH}_3$ ab (Tab. 33).

Tab. 33 α -Substituenteneinfluß auf die

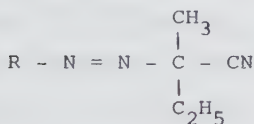
Wellenlänge ($\lambda_{\max}$ in nm) und den Extinktionskoeffizienten (ϵ) der 2,2'-Azobutane ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang).

a) UV-Spektren der Rohprodukte, b) $\lambda_{\max}$ (n-Hexan) = 360 nm, $\epsilon = 29^{461}$, c) entsprechendes 2,2'-Azopropan d) $\lambda_{\max}$ (CH_3OH) = 375 nm, $\epsilon = 35^{476}$

X \ Y	CN	Cl ^{a)}	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ O
CN	346.5 (15.5) EtOH	354 CH ₂ Cl ₂	357 (11.1) EtOH	360 (28.0) EtOH	368 (20.8) EtC ₆ H ₅
Cl ^{a)}	354 CH ₂ Cl ₂	b) 360 CH ₂ Cl ₂	359 CH ₂ Cl ₂	360 CH ₂ Cl ₂	----
CH ₃	357 (11.1) EtOH	359 CH ₂ Cl ₂	c) 368.5 ¹⁹⁾ (13.1) C ₆ H ₁₂	372 (26.7) EtOH	367.5 (15.5) EtOH
C ₆ H ₅	360 (28.0) EtOH	360 CH ₂ Cl ₂	372 (26.7) EtOH	d) 372 (31.4) EtOH	380 (30.0) EtC ₆ H ₅
CH ₃ O	368 (20.8) EtC ₆ H ₅		367.5 (15.5) EtOH	380 (30.0) EtC ₆ H ₅	383 (19.8) EtOH

Ersatz der Alkylreste durch π -Elektronensubstituenten führte zu einer starken bathochromen Verschiebung und einem hyperchromen Effekt⁵³¹⁻⁵³³). So stieg $\lambda_{\max}$ (ϵ) vom symmetrischen Azonitril (228, $X=Y=CN$, Tab. 33) zum Phenylazonitril ($R=C_6H_5$, Tab. 34) von 346.5 nm (15.5) auf 392 nm (191.7). Ersatz des zweiten Alkylrestes führt zum Azobenzol, das in der trans-Konfiguration bei $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 449 nm (405) absorbiert⁵³²).

Tab. 34 UV-spektroskopische Daten der Azonitrile und des Azonitrils $C_6H_5-N=N-C(CN)_2CH_3$ (214) in Ethanol

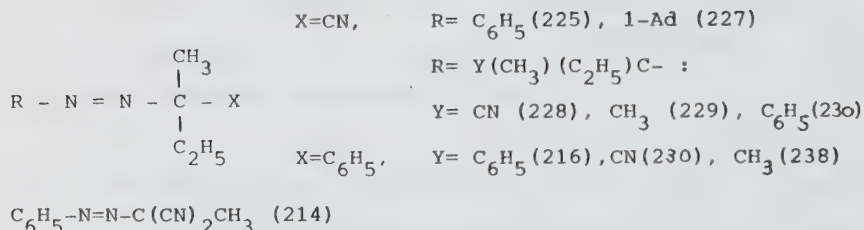


a) Solvens: Ethylbenzol

b) entsprechende 2-Propylverbindung

Azonitril	R	$\lambda_{\max}$ (nm)	(ϵ)	$\lambda_{\max}$ (nm)	(ϵ)	Solvens	Lit.
(225)	C_6H_5	392	(191.7)	387	(195)	CH_3OH	444)
(226)	C_6H_5CO	404	(41.7) ^{a)}	404	(49)	C_6H_{12} ^{b)}	482)
(227)	1-Ad	355	(19.4)	358	(17.5)	C_6H_6	24)
(214)		382	(276)	380	(279)	C_6H_6	454)

2.4.4. Massenspektren



Unter den hier benutzten Aufnahmebedingungen (Kathode: 30 - 60 μA , bei (229) 300 μA ; Quelle: 70 - 150 $^{\circ}C$) war der Molekülpeak M^+ bei allen Azoverbindungen entweder nicht oder nur mit einer relativen Intensität $<1\%$ zu beobachten^{461,534}). In Übereinstimmung mit Literaturangaben⁵³⁵) war bei den symmetrischen Azoverbindungen (216) und (228), abgesehen vom ^{13}C -Satelliten, $(M/2-14)^+$ der Peak mit der höchsten Massenzahl und einer relativen Intensität $>3\%$.

Die Spaltung der beiden C-N-Azobindungen kann auch für die 2,2'-unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane mit Ausnahme von (229) und die 1-Adamantylazoverbindung (227)⁵³⁶) als bevorzugter erster Schritt der Fragmentierung unter Elektronenbeschuss angenommen werden. Die Spektren sind durch die hohe Intensität des Peaks bei $m/e = R^+$ gekennzeichnet. Die wenigen Peaks mit höherer Massenzahl haben nur relative Intensitäten <1 .

Im Gegensatz zur symmetrischen Verbindung (228) hat mit Ausnahme von (229) das 2-Cyanbutyl-Fragment ($m/e = 82$) bei den unsymmetrischen Azonitrilen lediglich eine relative Intensi-

tät <1 (Tab. 35). Ein metastabiler Peak bei $m/e = 36.9$, der nur bei der symmetrischen Verbindung (228) stark ausgeprägt ist, deutet auf eine rasche Abspaltung von HCN hin.

Ein einheitlicher Zerfallsweg kann für das unsymmetrische Azonitril (229) unter den extremen Aufnahmebedingungen des Massenspektrums (Kathode: 300 μ A, Quelle: 150 $^{\circ}$ C) aufgrund folgender Befunde ausgeschlossen werden:

- a) Die Fragmente mit der höchsten Massenzahl, $m/e = 153$ und 152, könnten durch Abspaltung von HCN bzw. HCN und H aus dem Molekülion entstanden sein.
- b) Mehrere Bruchstücke, die eine höhere Massenzahl als die beiden Alkylreste aufwiesen, hatten relative Intensitäten bis zu 7 %.
- c) Beide Alkylfragmente, $m/e = 82$ und 71, hatten relative Intensitäten <50 % (Tab. 35). Für die Instabilität des 2-Methylbutyl-Fragments spricht auch die vergleichsweise hohe relative Intensität des 2-Cyanbutyl-Fragments (R.I. = 23 %).

Auch bei der Fragmentierung des Azoalkans (238) trat der Peak des 2-Phenylbutyl-Restes (R.I. = 76) häufiger auf als derjenige des 2-Methylbutyl-Restes (R.I. = 41).

Tab. 35 Ausgewählte Fragmente und ihre relativen Intensitäten in % in den Massenspektren der Azonitrile

a) $C_4H_7^+$, b) $C_6H_5CH_2^+$

Azonitril	R, Y	R^+	2-Cyanobutyl-Fragment	Fragment R.I.=100
(228)	Y=CN	82 (100)	82 (100)	
(229)	Y=CH ₃	71 (46)	83,82 (24) (23)	55 ^{a)}
(230)	Y=C ₆ H ₅	133 (66)	82 (<3)	91 ^{b)}
(227)	R=1-Ad	135 (100)	82 (<3)	
(225)	R=C ₆ H ₅	77 (100)	82 (<3)	

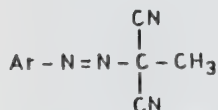
Die Auswertung der Massenspektren der Phenylazoverbindungen (214) und (225) ergab einen Hinweis auf den nicht-einstufigen Zerfall dieser Verbindungen. Das Fragment $C_6H_5N_2^+$, $m/e=105$, wurde mit einer vergleichsweise hohen relativen Intensität beobachtet in Übereinstimmung mit dem von OBERLINER⁵⁰²⁾ angegebenen Massenspektrum des 2-Phenylazo-2-methylpropan (42) (Tab. 36). Dieses Fragment gibt leicht N_2 ab, wie durch einen metastabilen Peak bei $m/e = 56.5$ in den Spektren der

Verbindungen (214) und (225) belegt wird. Die Fragmentierung der drei genannten Phenylazoverbindungen erfolgte jedoch nicht einheitlich, wie durch mehrere Bruchstücke mit einer Massenzahl >105 belegt wurde. Die Bruchstücke mit der höchsten Intensität wiesen bei den Verbindungen (214) und (225) eine um 43 geringere Masseneinheit als das Molekül auf, und könnten durch Abspaltung von CH_3 - und H_2CN -Einheiten möglicherweise über eine Ringschlußreaktion entstehen. Fragmente, die $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ zugeordnet werden könnten^{524a)}, traten lediglich bei (214) und (42) mit relativen Intensitäten $> 3 \%$ auf.

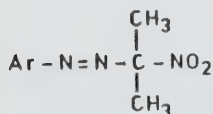
Tab. 36 Ausgewählte Fragmente und ihre relativen Intensitäten in % in den Massenspektren der Phenylazoverbindungen

Phenylazo- verbindung	M^+	$m/e > 105$	$m/e = 105$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$	$m/e = 91$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$	$m/e = 77$ C_6H_5^+
(214)	184 (<1)	141 (M-43) ⁺ (10)	(28)	(11)	(100)
(225)	187 (<1)	144 (M-43) ⁺ (6)	(44)	(<3)	(100)
(42) ⁵⁰²⁾	162 (6)	133 (M-29) ⁺ (8)	(31)	(29)	(26)

Auch bei Arylazo-2-methylpropandinitrilen (254)⁴⁵¹⁾ und 2-Arylazo-2-nitropropanen (255)⁴⁵³⁾ wurden Aryldiazonium-Bruchstücke gefunden. Der Molekülpeak trat entweder nur sehr schwach auf oder war nicht zu sehen.



(254)



(255)

3. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN UND MEßERGEBNISSE

3.1. UV-spektroskopische Bestimmung der Zerfallskonstanten

3.1.1. Theoretische Grundlagen der UV-Kinetik

Die Konzentrationsabnahme der Azoverbindungen mit der Zeit konnte in allen Fällen UV-spektroskopisch verfolgt werden. Tritt kein induzierter Zerfall der Azoverbindung ein (1.1.2.), so verläuft die Reaktion streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Für die Geschwindigkeitskonstante k_1 gilt dann²¹⁰⁾:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C}$$

t = Zeit in sec

C_0 = Konzentration zur Zeit t = 0 in mol/l

C = Konzentration zur Zeit t in mol/l

Mißt man im Gültigkeitsbereich des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes⁵³⁷⁾,

$$E = \epsilon \cdot C \cdot d$$

E = Extinktion

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient in l/mol · cm

d = Schichtdicke in cm

so kann man die Konzentration durch die Extinktion^{210, 538)} ausdrücken.

$$\frac{C_0}{C} = \frac{E_0 - E_\infty}{E - E_\infty}$$

E_0 = Extinktion zur Zeit t = 0

E = Extinktion zur Zeit t

E_{∞} = Extinktion zur Zeit t = ∞

Damit ergibt sich

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{E_0 - E_\infty}{E - E_\infty}$$

Trägt man $\ln (E_0 - E_\infty / E - E_\infty)$ gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung den Wert $1/k_1$ angibt, aus dem die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden kann.

Die Ermittlung der idealen Ausgleichsgeraden wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem programmierbaren

Taschenrechner HP 65 der Fa. HEWLETT-PACKARD vorgenommen.

Zeichnerisch wurden Güte und Linearität der Beziehung kontrolliert.

Um die Aktivierungsparameter der Reaktion bestimmen und damit die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion auf andere Temperaturen extrapolieren zu können, wurde bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen (Temperaturbereich mindestens 20 °C) gemessen. Nach EYRING^{210,538}) gilt

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

(Zur Definition der Größen siehe Gleichung (90), 1.4.4.)

Umformung ergibt

$$\ln \frac{k_1 h}{k_B T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Wird der Logarithmus gegen 1/T aufgetragen, so entsteht eine Geradengleichung, aus deren Steigung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und aus deren Ordinatenabschnitt die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ berechnet werden kann.

Die Bestimmung der idealen Aktivierungsgeraden wurde ebenfalls mit einem elektronischen Rechenprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen. Zur Kontrolle wurden EYRING^{210,538}) -Diagramme gezeichnet.

Für den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden alle Geschwindigkeitskonstanten auf 100 °C extrapoliert.

3.1.2. Durchführung der UV-Messungen

3.1.2.1. Direkte Methode

Die Extinktionsabnahme der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande der Azoverbindungen konnte bis zu einer Temperatur von 120 °C direkt im Strahlengang des selbstregistrierenden UV-Gerätes ZEISS DMR 21 verfolgt werden. Eine 0.5 cm Küvette wurde mit $6 \cdot 10^{-3}$ - 0.1 molaren Lösungen der Azoverbindungen in Ethylbenzol gefüllt und nach der Erwärmung im UV-Gerät mit einem Schliffstopfen mit Kapillarbohrung verschlossen. Die Messungen bis 80 °C erfolgten in einem thermostatisierbaren Küvettenhalter, der mit einem Wasserthermostaten geheizt wurde. Für Messungen oberhalb von 80 °C wurde ein elektrisch beheizter Aluminiumblock verwendet, dessen Temperatur über einen Platinwiderstand geregelt wurde⁵³⁹). Anstelle der Meßküvette wurde vor der Messung eine Küvette mit Ethylbenzol thermostatisiert, deren Temperatur über ein Eisen-Konstantan-PANZER-Thermoelement bestimmt wurde.

Bei allen Messungen wurde eine Temperaturkonstanz von ± 0.1 °C erreicht. Die Zeitabhängigkeit der Extinktion zeichnete das Gerät als kontinuierliche Kurven auf. Aus den so erhaltenen Diagrammen wurden jeweils 7 - 15 Zeit-Extinktion-Wertepaare entnommen.

3.1.2.2. Ampullenmethode

Die Thermolysen oberhalb von 120 °C erfolgten in 6 ml Reagensgläsern als Ampullen. 1.8 ml Proben etwa $6 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-2}$ molarer

Lösungen der Azoverbindungen wurden unter Stickstoff eingeschmolzen und in einen auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ Temperaturkonstanz vorgeheizten Ultrathermostaten NBS 15/12 der Fa. LAUDA gegeben. Nach einer Aufheizzeit von 5 - 7 min je nach Meßreihe wurden 2-3 Anfangs-(Null)-proben und nachfolgend in meist gleichmäßigen Zeitabständen die weiteren Proben entnommen, in Aceton/Trockeneis abgeschreckt und bis zur Durchführung der Extinktionsmessungen im Kühlschrank bei -5°C aufbewahrt.

Die für die Auswertung erforderliche Extinktion einer vollständig thermolysierten Probe wurde mit 2 - 3 verschieden lange, aber mindestens 10 Halbwertszeiten thermolysierten Proben ermittelt. Die Extinktion bei λ_{max} der Azoverbindung wurde nach dem Öffnen der Ampullen in 1.0 cm Küvetten mit dem ZEISS-UV-Gerät PMQ3 bestimmt.

3.1.3. Meßergebnisse

In den Tabellen 37 - 39 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ sowie einige Werte, die aus k , T-Literaturwertepaaren berechnet wurden, angegeben. Die unterschiedlichen $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte für (214) in Tab. 37 werden unter 4.1.1. diskutiert. Kinetische Untersuchungen (s. auch 1.4.5.4.) ergaben, daß die meso- und dl-Formen und die Racemate einer Reihe von tert.-Alkylazoalkanen mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit zerfallen⁵⁴⁰⁾. Dies kann auch für die 2,2'-disubstituierten 2,2'-Azobutane (Tab. 38, 39) angenommen werden.

Tab. 37 Thermolysekonstanten der Azoverbindungen $R - N=N - C(CH_3)(CN)R'$
bei 100 °C

R	R'	Meßbereich (°C)	k_1^a (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	Lit.
(214) C ₆ H ₅	CN	78- 97	$6.65 \cdot 10^{-4}$	36.30 ± 1.07	23.8 ± 3.0	b)
		82- 93	$4.31 \cdot 10^{-4}$	28.77 ± 1.40	2.8 ± 3.9	444, 450 ^{c)}
		80-110	$1.08 \cdot 10^{-3}$	31.31 ± 0.88	11.4 ± 2.4	454 ^{d)}
(225) C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	162-181	$6.26 \cdot 10^{-8}$	36.64 ± 1.68	6.3 ± 3.8	b)
		166-175	$4.66 \cdot 10^{-8}$	38.50 ± 1.14	10.7 ± 2.6	b, e)
		155-170	$2.94 \cdot 10^{-8}$	39.14 ± 1.68	11.5 ± 3.9	444, 450 ^{c)}
(226) C ₆ H ₅ CO	C ₂ H ₅	68- 97	$1.59 \cdot 10^{-2}$	27.68 ± 1.09	7.0 ± 3.0	b)
(227) 1-Ad ^{f)}	C ₂ H ₅	101-118	$9.68 \cdot 10^{-6}$	36.40 ± 0.59	15.7 ± 1.5	b)

a) extrapolierte k_1 -Werte

b) diese Arbeit, Lösungsmittel Ethylbenzol

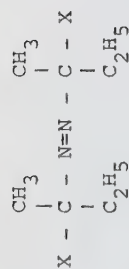
c) Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol

d) Lösungsmittel Benzol

e) dublizierte Messung mit unabhängig synthetisierter Probe

f) 1-Ad = 1-Adamantyl

Tab. 38 Thermolysekonstanten der Azoverbindungen
bei 100 °C in Ethylbenzol



X	Meßbereich (°C)	$k_1^a)$ (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	Lit.
(256) CH ₃	180-200	$4.91 \cdot 10^{-9}$	42.1 ± 0.4	16.0 ± 1.0	69)
	170-200	$3.92 \cdot 10^{-9}$	42.5 ± 0.3	16.5 ± 0.7	314) b)
(237) CH ₃ O	152-170	$6.29 \cdot 10^{-8}$	39.83 ± 1.60	14.8 ± 3.7	c)
	160-165	$9.78 \cdot 10^{-8}$	38.66	12.6	d)
(228) CN	73- 97	$7.95 \cdot 10^{-4}$	30.05 ± 0.23	7.4 ± 0.6	c)
	80-100	$1.02 \cdot 10^{-3}$	32.2 ± 0.3	13.7 ± 0.8	69)
(216) C ₆ H ₅	51- 70	$1.90 \cdot 10^{-2}$	28.81 ± 0.38	10.4 ± 1.1	c)

a) extrapolierte k_1 -Werte

b) Lösungsmittel n-Hexadecan

c) diese Arbeit

d) dublizierte Messung mit unabhängig synthetisierte Probe bei zwei Temperaturen

Tab. 39 Thermolysekonstanten der Azoverbindungen

bei 100 °C in Ethylbenzol

X	Y	Meßbereich (°C)	$k_1^a)$ (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{Y} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	
					$\Delta S^\ddagger$	(e.u.)
(239)	CH ₃	166-180	$2.12 \cdot 10^{-8}$	41.18 ± 1.05	10.4 ± 1.1	
(238)	CH ₃	88-107	$1.48 \cdot 10^{-4}$	37.53 ± 1.07	24.1 ± 2.9	
(229)	CH ₃	78-102	$2.35 \cdot 10^{-4}$	35.57 ± 1.30	19.8 ± 3.6	
(240)	CH ₃ O	73-102	$1.01 \cdot 10^{-3}$	31.83 ± 0.40	12.7 ± 1.1	
(241)	CH ₃ O	54- 83	$6.15 \cdot 10^{-3}$	29.77 ± 0.23	10.7 ± 0.4	
(230)	CN	58- 72	$1.01 \cdot 10^{-2}$	29.53 ± 0.96	11.0 ± 2.8	

a) extrapolierte k_1 -Werte

3.2. Kinetische Messungen durch Verfolgung der Radikalbildungs- und Geschwindigkeit

3.2.1. Theoretische Grundlagen der Radikalabfangkinetik

Die Zerfallskinetik eines Initiators kann außer durch Messung seiner Konzentrationsabnahme mit der Zeit auch durch Verfolgung der Radikalbildungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Die aus dem Lösungsmittel-Käfig diffundierenden Radikale werden von einem Radikalfänger abgefangen, dessen Konzentrationsabnahme gemessen wird. Die Radikale, die zu Käfigprodukten führen, werden durch eine Abfangkinetik nicht erfaßt. Abb. 29 gibt das Reaktionsgeschehen vereinfacht wieder (s. auch Abb.5).



Abb. 29 Schema einer Radikalabfangkinetik

Wird die Anfangskonzentration des Abfängers (S_0) derart gewählt, daß nach vollständigem Zerfall des Initiators noch Abfänger vorhanden ist (S_{∞}), Überschuß-Abfänger-Methode, so sollte bei der Thermolyse unbeachtet der Größe des Käfigeffektes die Konzentration des Abfängers mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung wie die Konzentration des Initiators selbst abnehmen^{5,31,541)}:

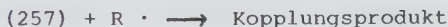
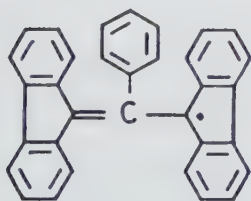
$$\ln \frac{(S - S_{\infty})}{(S_0 - S_{\infty})} = -k_R T$$

Voraussetzung hierfür ist, daß der Initiator neben dem homolytischen Zerfall keinen konkurrierenden ionischen oder induzierten Zerfall erleidet.

Wird der Initiator im Überschuß eingesetzt, so sollte eine Abfangkinetik nullter Ordnung resultieren^{5,541}.

3.2.2. Durchführung und Ergebnisse der Radikalabfangkinetiken

Als Radikalfänger wurde das 2-Phenyl-bis-biphenylenallyl (KOELSCH-Radikal, 257)⁵⁴² gewählt, dessen Spektrum dort eine Bande genügend hoher Intensität aufweist, wo weder Ausgangsmaterial noch Reaktionsprodukte absorbieren, $\lambda_{\max}$ (Ethylbenzol) = 489 nm, $\epsilon = 2.56 \cdot 10^4$ (Lit.^{541a}) $\epsilon = 2.63 \cdot 10^4$.

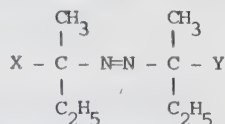


Die Beständigkeit des KOELSCH-Radikals in Ethylbenzol wurde anhand der Extinktionsabnahme dieser Bande bei 70.0 ± 0.1 °C überprüft. Die Extinktion blieb etwa 90 min konstant, was für die Messung des Zerfalls von drei der dargestellten Azoverbindungen ausreichte. Da die Stabilität des KOELSCH-Radikals nur bis etwa 90 °C gewährleistet ist⁵⁴¹, mußten für Radikalabfangmessungen bei den nicht untersuchten Azoverbindungen, die wesentlich langsamer zerfallen (s. Tab. 37-39), stabilere Abfänger eingesetzt werden.

Die Messungen wurden im Spektralphotometer PMQ III (Fa. ZEISS) mit wasserthermostatisiertem Küvettenhalter durchgeführt. Verwendet wurde eine vakuumfeste Tandem-Küvette³¹⁰⁾ aus Quarz, die mit zwei Kammern gleicher Schichtdicke (0.438 cm) ausgestattet war. Damit konnten die Lösungen der Azoverbindungen und des Abfängers in der Küvette getrennt entgast und auf die Meßtemperatur gebracht werden. Die Mischung der Lösungen erfolgte direkt vor Beginn der jeweiligen Messung. Die Meßtemperatur wurde in der mit Lösungsmittel gefüllten Vergleichsküvette bestimmt und war nach dem Mischen der Lösungen nach etwa 3 min konstant. Die Molverhältnisse Abfänger/Azoverbindung betrugen 1.9 - 2.3 (Überschuß-Abfänger-Methode). Die Auswertung der Meßdaten erfolgten entsprechend 3.1.1.

Der Vergleich der Zerfallskonstanten der Azoverbindungen (k_1) und der Radikalbildungsgeschwindigkeiten (k_R) in Tab. 40 zeigt, daß beide Werte gut übereinstimmen. Dies beweist, daß der thermische Zerfall ausschließlich radikalisch erfolgt und nicht von induziertem Zerfall begleitet ist^{5,31,541)}.

Tab. 40 Vergleich der mit ohne Radikalabfänger bestimmten
Zerfallskonstanten der Azobutane
bei 70 °C in Ethylbenzol

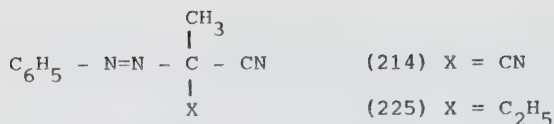


	X	Y	$k_1 \cdot 10^4 \text{a)}$ (s ⁻¹)	$k_R \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	k_1/k_R
(216)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	5.88	6.12	0.96
(230)	C ₆ H ₅	CN	2.77	2.70	1.03
(241)	CH ₃ O	CN	1.67	1.80	0.93

a) extrapolierte k_1 -Werte

3.3. Viskositätsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit

Die Viskositätsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde in mindestens drei n-Alkanen mit C-Zahlen zwischen 8 und 20 ermittelt. Die Messungen erfolgten nach der gleichen Methode wie bei den Zersetzungen in Ethylbenzol (3.1.). Bei einigen Messungen entstanden, vermutlich aufgrund der verglichen mit Ethylbenzol schlechteren Wasserstoffdonor-Eigenschaften der n-Alkane Zersetzungsprodukte, die im Bereich der Azobande absorbierten. In Gegenwart von n-Octanthiol, einem guten Wasserstoffdonor⁵⁴³⁾, entstanden diese Produkte nicht. Das zugesetzte Thiol hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.



Nur bei den Phenylazoalkanen (214) und (225) konnte eine Verminderung der Zerfallsgeschwindigkeit bei hoher Viskosität festgestellt werden. Die Auswertung entsprechend der von PRYOR und SMITH⁷⁹⁾ abgeleiteten Beziehung ergibt die in Abb. 30 und 31 gezeigten Geraden.

$$1/k_{\text{beob}} = 1/k_1 + k_{-1}/k_1 A_d \cdot (\eta/A_v)^{0.5} \quad (78, \text{ s. } 1.4.3.)$$

$$1/k_{\text{beob}} \sim (\eta/A_v)^{0.5}$$

k_1 und k_{-1} bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der Bindungshomolyse bzw. der Käfigumkehr, A_d und A_v die ARRHENIUS-Parameter der Diffusion bzw. des viskosen Flusses und η bezeichnet die Viskosität. Die Werte der ARRHENIUS-Parameter wurden der Literatur^{79, 202)} entnommen (s. B 4.).

Durch Extrapolation auf die Viskosität $\eta = 0$ kann k_1 abgeschätzt werden. k_1 und die nach der Beziehung (71)⁷⁹⁾

$$f_r = 1 - k_{\text{beob}}/k_1 \quad (71)$$

errechneten Anteile der Käfigrekombination f_r finden sich in den Tabellen 41 und 42.

Abb. 30 Viskositätsabhängigkeit des Zerfalls von Phenylazo-2-methylpropandinitril (214) in n-Alkanen

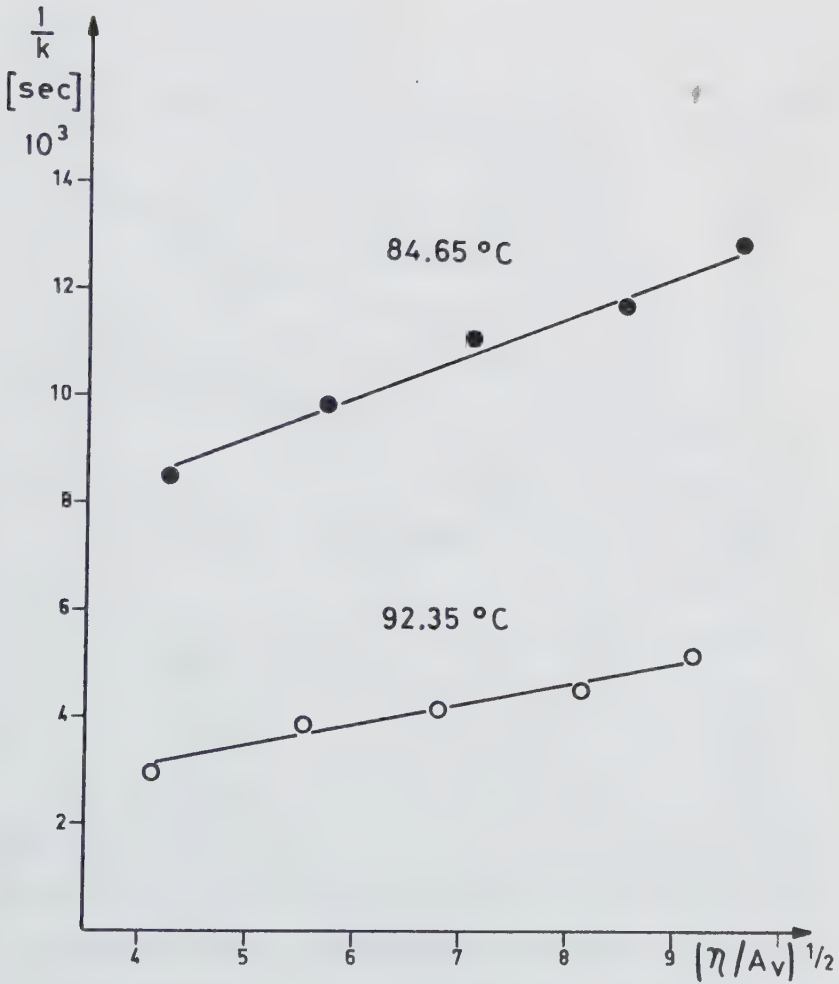
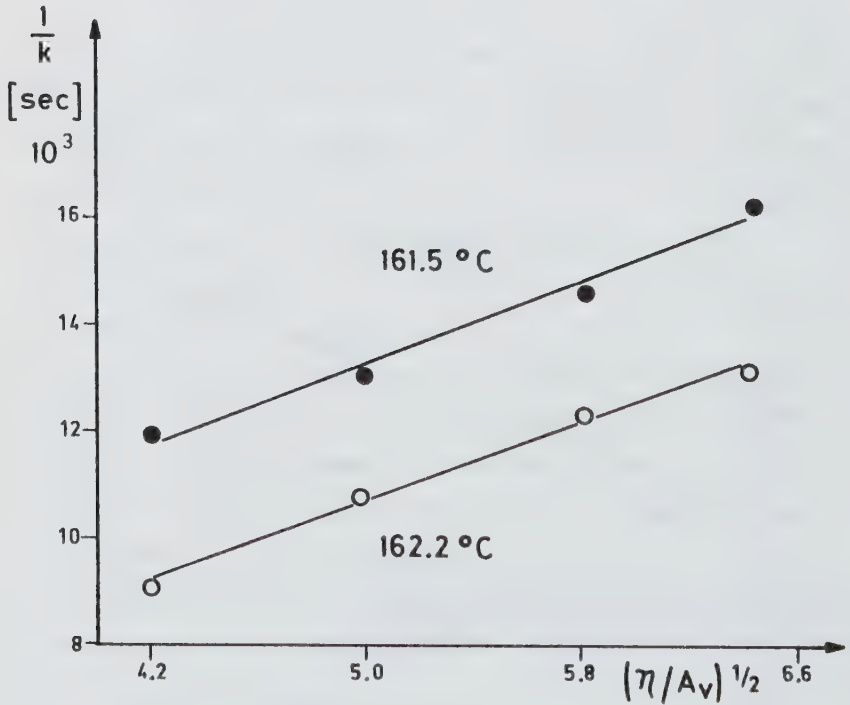


Abb. 31 Viskositätsabhängigkeit des Zerfalls von 2-Phenyl-2-cyanbutan (225) in n-Alkanen



Die f_r -Werte sind verglichen mit Literaturwerten, $< 0.50^{544}$), unrealistisch hoch. Dies ist auf Fehler durch die geringe Zahl der Meßpunkte zurückzuführen. Der Unterschied der f_r -Werte bei den nahezu gleichen Temperaturen in Tab. 42 ist nicht anders zu erklären. In der vorliegenden Arbeit wurde nur eine qualitative Aussage angestrebt.

Tab. 41 Zusammenstellung der für den Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214) ermittelten Werte von f_r und k_1

C_n a)	84.65 °C		92.35 °C	
	k_{beob} (s^{-1})	f_r	k_{beob} (s^{-1})	f_r
8	$1.30 \cdot 10^{-4}$	0.46	$3.44 \cdot 10^{-4}$	0.52
10	$1.02 \cdot 10^{-4}$	0.58	$2.63 \cdot 10^{-4}$	0.63
12	$9.02 \cdot 10^{-5}$	0.62	$2.42 \cdot 10^{-4}$	0.66
14	$8.52 \cdot 10^{-5}$	0.65	$2.24 \cdot 10^{-4}$	0.69
16	$7.75 \cdot 10^{-5}$	0.68	$1.96 \cdot 10^{-4}$	0.73
$k_1 =$	$2.40 \cdot 10^{-4}$ (s^{-1})		$k_1 =$	$7.15 \cdot 10^{-4}$ (s^{-1})

a) Zahl der Kohlenstoffatome der n-Alkane

Tab. 42 Zusammenstellung der für den Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanbutans (225) ermittelten Werte von f_r und k_1

C_n a)	161.5 °C		162.2 °C	
	k_{beob} (s^{-1})	f_r	k_{beob} (s^{-1})	f_r
10	$8.39 \cdot 10^{-5}$	0.68	$1.10 \cdot 10^{-4}$	0.81
12	$7.66 \cdot 10^{-5}$	0.71	$9.23 \cdot 10^{-5}$	0.84
14	$6.88 \cdot 10^{-5}$	0.74	$8.14 \cdot 10^{-5}$	0.86
16	$6.18 \cdot 10^{-5}$	0.77	$7.63 \cdot 10^{-5}$	0.87
$k_1 =$	$2.63 \cdot 10^{-4}$ (s^{-1})		$k_1 =$	$5.87 \cdot 10^{-4}$ (s^{-1})

a) Zahl der Kohlenstoffatome der n-Alkane

3.4. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Durchführung der kinetischen Messungen wurde freundlicherweise vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M. unter Prof. Dr. H. KELM übernommen. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde grundsätzlich in Doppelversuchen bei 80.0 °C in Toluol bestimmt. Von den dargestellten Phenylazoalkanen und 2,2'-symmetrisch und unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutanen wurde jeweils eine Verbindung gewählt, die aufgrund der Zerfallstemperatur für die Messungen als geeignet erschien. Die Meßergebnisse sind im experimentellen Teil (B 5.) aufgeführt. In Abb. 32 ist eine Auftragung von $\ln (k_p/k_1)$, wobei k_p die Geschwindigkeitskonstante beim Druck p und k_1 die Geschwindigkeitskonstante beim Druck 1 bar bedeutet, gegen den Druck p wiedergegeben. Die Auswertung erfolgte nach

$$\Delta V^\ddagger = - RT \frac{\Delta \ln k}{p} \quad (\text{s. Gleichung 93})$$

durch Berechnung der Ausgleichsgerade für die $\ln (k_p/k_1)$, p -Wertepaare. Die Ergebnisse sind in Tab. 43 zusammengefaßt. Berücksichtigt man für das Azobutan (238) die Druckabhängigkeit des Aktivierungsvolumens, so erhält man allerdings für 1-250 bar $\Delta V^\ddagger = 25.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und für 500-1000 bar $\Delta V^\ddagger = 8.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

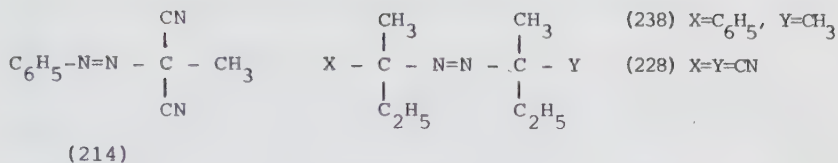
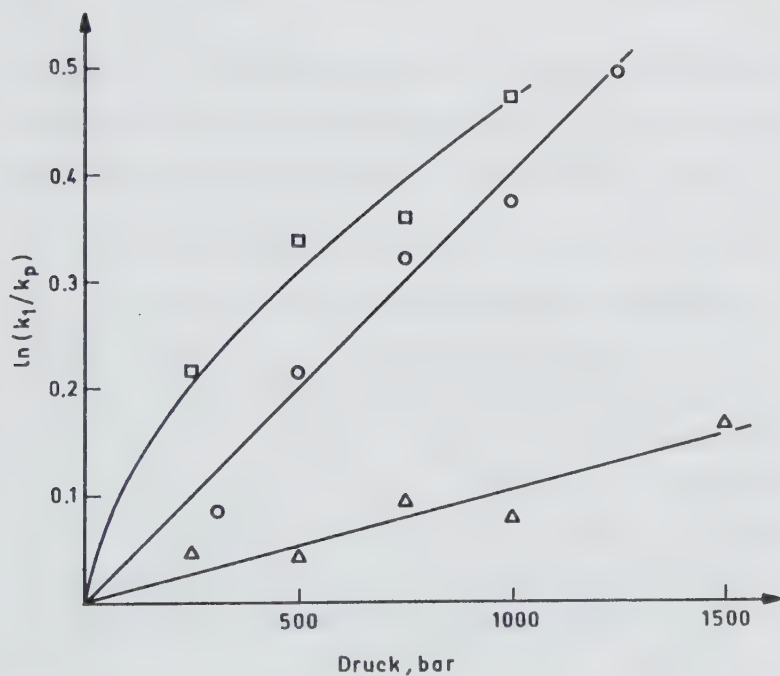


Abb. 32 Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214, ○), des 2-Methyl-2'-phenyl-2,2'-azobutans (238, □), und des 2,2'-Dicyan-2,2'-azobutans (228, △) in Toluol bei 80.0°C



Tab. 43 Aktivierungsvolumina $\Delta V^\ddagger$ der Azoverbindungen

Verbindung	$\Delta V^\ddagger$ (cm ³ /mol)
(214)	11.9±0.8
(238)	12.6±2.2
(228)	2.9±0.5

3.5. Produktanalysen

Zur Aufklärung ihres Zerfallsmechanismus wurden die Produkte einiger repräsentativer Azoverbindungen, die nach vollständiger Zersetzung in Ethylbenzol in entgasten Ampullen erhalten wurden, bestimmt.

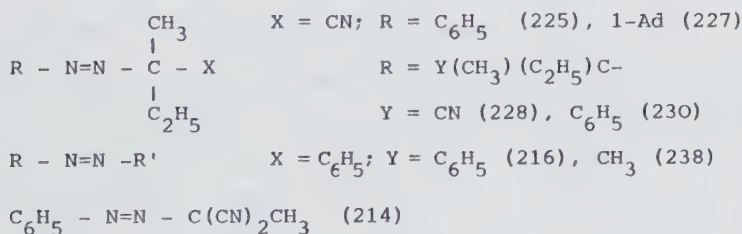
Die qualitative Identifizierung der Zerfallsprodukte erfolgte durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen unabhängig gewonnener Proben und durch kombinierte Anwendung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Letzteres wurde freundlicherweise von Dr. H. SEIDEL bei der BASF in Ludwigshafen durchgeführt.

Die quantitative Analyse erfolgte gaschromatographisch nach der Methode des inneren Standards⁵⁴⁵⁾. Wenn keine Vergleichsproben vorhanden waren, wurden Peakflächen ohne Korrekturfaktoren verglichen.

Die in Frage kommenden Disproportionierungs- und symmetrischen

Dimerisierungsprodukte waren entweder im Arbeitskreis vorhanden oder konnten leicht dargestellt werden. Auf die Darstellung der unsymmetrisch substituierten Dimerisierungsprodukte wurde meist wegen ihrer vielstufigen Synthese verzichtet. Ihre Synthese wurde auch größtenteils in der Literatur bisher nicht beschrieben.

In den Tab. 44 und 45 sind die Hauptthermolyseprodukte der Azoverbindungen aufgeführt. Eine detaillierte Aufstellung aller Thermolyseprodukte befindet sich im experimentellen Teil (B6.3.). Die Thermolyseprodukte des 2,2'-Dimethoxy-2,2'-azobutans (237) wurden lediglich qualitativ bestimmt. Nur bei der Thermolyse des Phenylazo-2-methylpropandinitrils traten Produkte (0.07 mol/mol Azoverbindung) auf, die ein höheres Molekulargewicht aufwiesen als die Azoverbindung. Diese Ergebnisse werden im Diskussionsteil der Arbeit (4.) besprochen.



Tab. 44 Thermolyseprodukte der Azoverbindungen $R-N=N-R'$ in Ethylbenzol in mol/mol Azoverbindung

	R-H	R(-H)	R'-H	R'(-H)	R-R	R'-R'	R-R'	Σ Dimere
(214)	0.50	--	0.06	---	--	--	--	---
(225)	0.51	--	0.41	0.04	Spur	0.04	0.04	0.08
(227)	0.51	--	0.09	0.07	0.05	0.12	0.23	0.40
(228)	0.15	Spur			0.84			0.84
(216)	0.11	0.13			0.87			0.87
(230)	0.06	0.19	0.03	Spur	0.08	0.04	0.66	0.78
(238)	0.21	0.05	0.07	0.61	0.33	--	0.14	0.47

Tab. 45 Vom Solvens abgeleitete Produkte bei der Thermolyse der Azoverbindungen $R-N=N-R'$ in Ethylbenzol in mol/mol Azoverbindung; Solvensrest = R''

	R- R''	R'- R''	R''- R''
(214)	ca. 0.24 ^{a)}	ca. 0.16	---
(225)	0.40	---	---
(227)	--	0.12	Spur
(238)	0.07	---	0.07

a) oder Produkt durch Umlagerung von (214)

3.6. ^1H -CIDNP-Spektren

3.6.1. Aufnahme der Spektren

Die Aufnahme der ^1H -CIDNP-Spektren wurde freundlicherweise von Herrn Dr. H. LANGHALS in den Instituten für Physikalische Chemie der Universitäten Zürich und Freiburg durchgeführt.

Der thermische Zerfall der Azoverbindungen wurde im NMR-Spektrometer HA 100 der Fa. VARIAN verfolgt. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung von Diphenylether und Octamethylcyclotrisiloxan (ca. 1:1) verwendet, wobei letzteres als interner Standard diente. Die Meßtemperaturen wurden möglichst so gewählt, daß die Halbwertszeit der Azoverbindungen unter 15 min lag. Die in einigen Fällen hierzu erforderlichen hohen Temperaturen (bis zu 190°C) beeinträchtigten das Auflösungsvermögen des Gerätes sehr stark. Es wurde deshalb versucht, den photolytischen Zerfall (Hg-Dampflampe PHILIPS SP 1000, Filterung $\text{CoSO}_4/\text{NiSO}_4$) dieser Azoverbindungen zu verfolgen. Die Lichtmenge reichte jedoch nicht aus, um einen schnellen Zerfall der Azoverbindungen zu erreichen, so daß keine CIDNP-Signale beobachtet werden konnten.

3.6.2. Auswertung der Spektren

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der erwartenden Zerfallsprodukte, die soweit vorhanden, unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Die

Resonanzen aromatischer Produktprotonen überlappten stark mit denen des Lösungsmittels und wurden nicht weiter untersucht. In Abb. 33 sind die Protonenresonanzen (außer aromatischer Bereich) wiedergegeben, die

- a) vor dem Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214) bei Raumtemperatur,
- b) während des Zerfalls bei 101 °C und
- c) nach vollständigem Zerfall (10 Halbwertszeiten) bei 101 °C auftraten.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Intensität der Signale wurde das Spektrum b) aus zwei hinsichtlich der Verstärkung und dem Fortschritt des Zerfalls verschiedenen Aufnahmen zusammengesetzt. Die beiden Bereiche $\tau = 6.62 - 7.42$ und $\tau = 8.69 - 9.24$ entstammen einer Aufnahme und wurden mit gleicher Verstärkung registriert. Der Bereich $\tau = 8.22 - 8.69$ entstammt einer späteren Aufnahme mit geringerer Verstärkung.

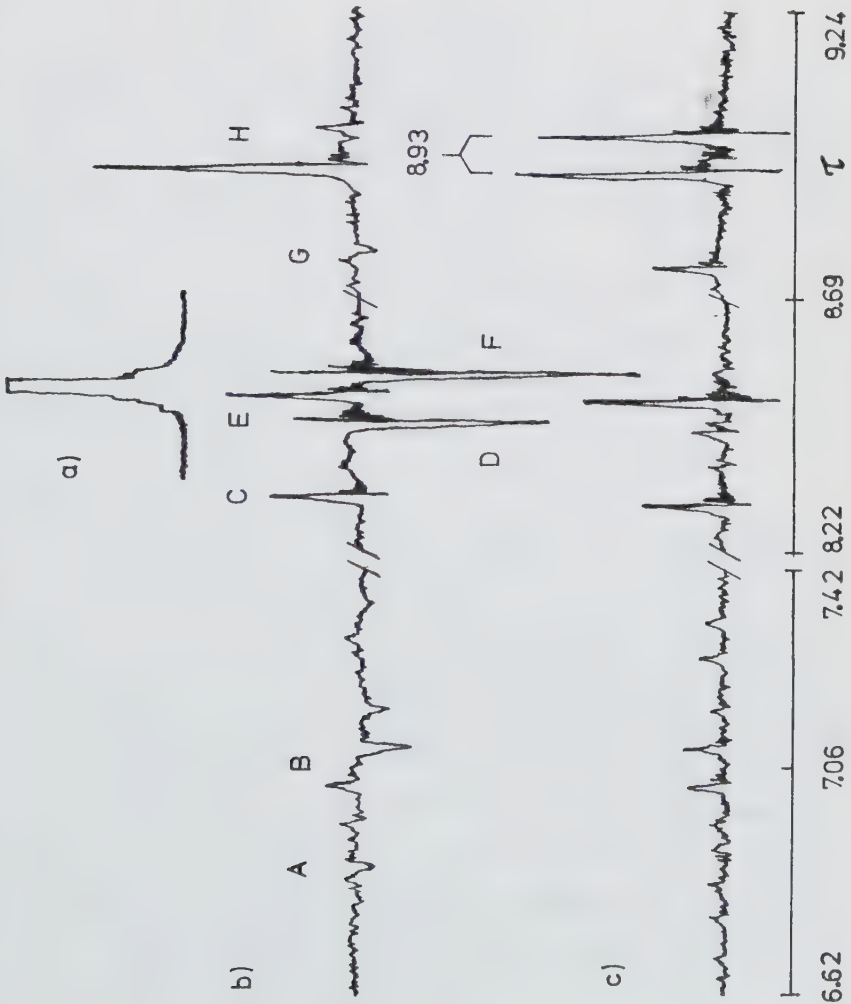
Die CIDNP-Signale im Bereich $\tau = 6.62 - 7.42$ waren nur sehr kurzfristig zu sehen. Ihre Intensität nahm während der Registrierung (von rechts nach links) ab. Die CIDNP-Signale A und G waren nur im Spektrum der Abb. 33b) zu sehen. Die geringe Intensität erlaubt keine Aussage über die Multiplizität dieser Signale. An Stelle des Signals G trat sonst nur eine Absorption wie im Spektrum c) auf.

Die Phasen (E für Emission und A für Absorption) und chemischen Verschiebungen der Protonensignale des Spektrums (Abb. 33b) sind in Tab. 46 zusammengestellt. Die Signale B und H zeigen

Abb. 33 ^1H -NMR-Spektren des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214)

a) vor dem Zerfall bei Raumtemperatur b) bei 101 °C

c) nach 10 Halbwertszeiten bei 101 °C, s. auch Abb. 35

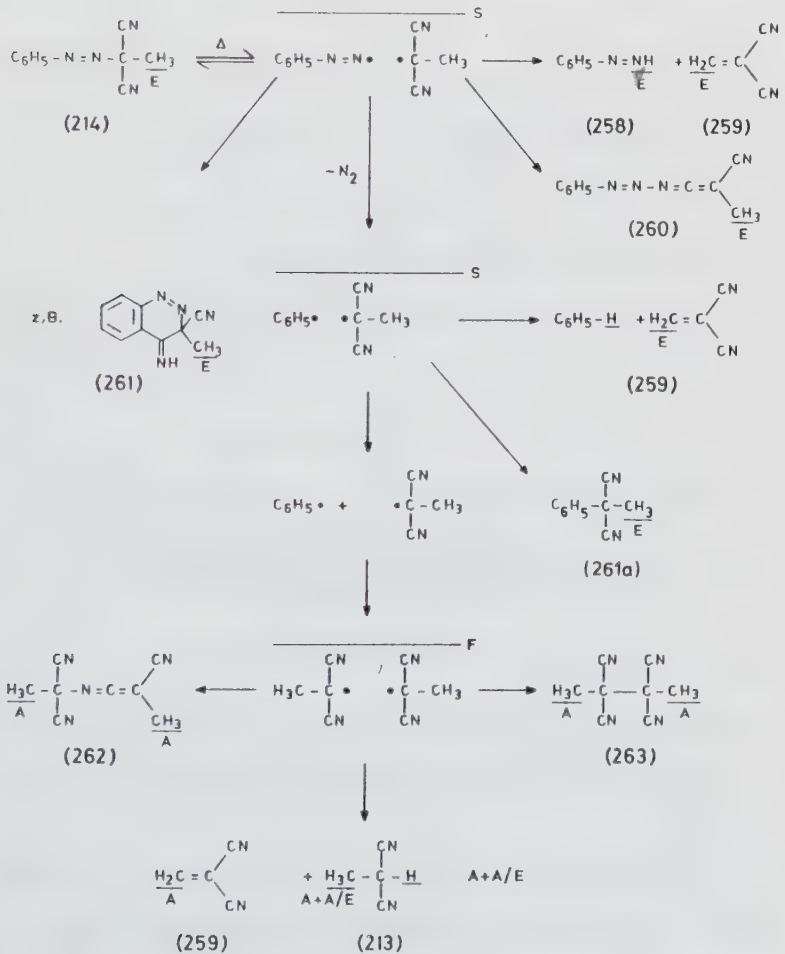


Tab. 46 ^1H -CIDNP-Signale beim Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214)

Signal	Multiplizität	chem. Verschiebung τ	Phase
A	?	6.86 - 6.88	A/E
B	q	7.06	A/E
C	s	8.32	A
D	s	8.45	E
E	s	8.51	A
F	s	8.54	E
G	?	8.76 - 8.78	A/E
H	d	8.93	A+ A/E

eine ausgeprägte Multiplettstruktur ($J \approx 7$ Hz), einen Multiplett-Effekt vom A/E-Typ und das Signal H zusätzlich noch verstärkte Absorption und sind aufgrund der chemischen Verschiebung (Spektrenvergleich mit unabhängig synthetisiertem Produkt) eindeutig dem Methylpropandinitril (213) zuzuordnen. Die Phasen dieser Signale stimmen mit den Phasen überein, die man unter der Annahme der in Abb. 34 dargestellten Bildungswege möglicher Produkte und mit Hilfe der KAPTEIN'-Regeln¹⁰⁶⁾ erhält. Demnach geht (213) aus einem freien Paar von Methyl-

Abb. 34 Schema der Produktbildung beim thermischen Zerfall des Phenyl-azo-2-methylpropandinitrils (214); E = Emission, A = verstärkte Absorption



propandinitril-Radikalen hervor. Für den Multiplett-Effekt sagt die KAPTEIN'-Regel (17)

$$\Gamma_{me}(i, j) = \mu \mathcal{E} A_i A_j I_{ij} \quad \sigma_{ij} = +++++ - = - \hat{=} A/E$$

A/E-voraus. Die verstärkte Absorption A des Signals H (213) ist auf einen MEMORY-Effekt^{116,117)} zurückzuführen. Daß für das Signal B keine verstärkte Absorption A beobachtet wird, ist durch die bereits erwähnte Intensitätsabnahme dieses Signals während der Registrierung erklärbar.

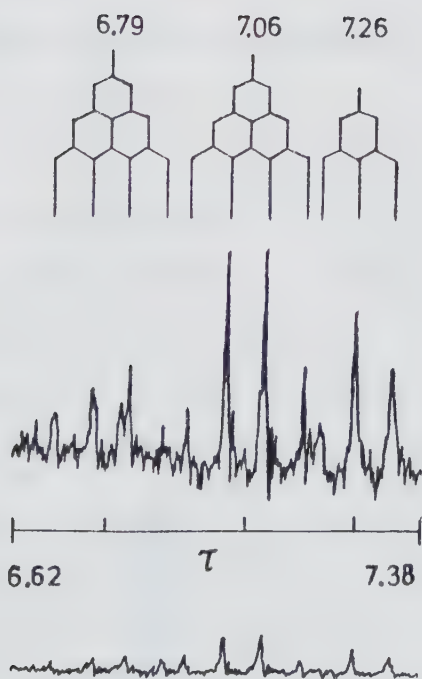
An Stelle der Methylresonanz der Azoverbindung treten während des Zerfalls zwei Signale auf, Signal E mit verstärkter Absorption und Signal F mit Emission. Das Signal E ist im Gegensatz zum Signal F auch im Produktspektrum Abb. 33c) zu finden. Die Phase des CIDNP-Nettoeffektes des Signal F stimmt mit der Phase überein, die man für eine Rekombination des Primärradikalpaars $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \cdot \text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_3^{\text{S}}$ zur Azoverbindung erwartet (16):

$$\Gamma_{ne}(i) = \mu \mathcal{E} \Delta_g A_i = - + + + = - \hat{=} E$$

Den CIDNP-Untersuchungen von PORTER und Mitarbeiter^{117,123)} für Cyanalkyl-Radikale entsprechend, wurde $g_{\text{CH}_3(\text{CN})_2\text{C} \cdot} > g_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot}$ angenommen .

Das zweite Emissions-Signal D ist auf ein unter den Thermolysebedingungen stabiles Produkt zurückzuführen (Resonanz im Spektrum c) bei $\tau = 8.45$). Das hierfür in Frage kommende Pro-

Abb. 35 Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums c) der Abb. 33, $\tau = 6.62 - 7.38$



dukt (216a) wurde bei der GC/MS-Analyse der Thermolyseprodukte in Ethylbenzol nicht gefunden. Ein Produkt mit (260) bzw. (261) entsprechendem Molekulargewicht konnte nicht eindeutig zugeordnet werden (Tab. 45, B. 6.3.).

Für die verstärkten Absorptionen der Signale C und E kämen die Produkte (262) und (263) in der Abb. 34 in Frage. Sie wurden jedoch bei der Produktanalyse nicht gefunden.

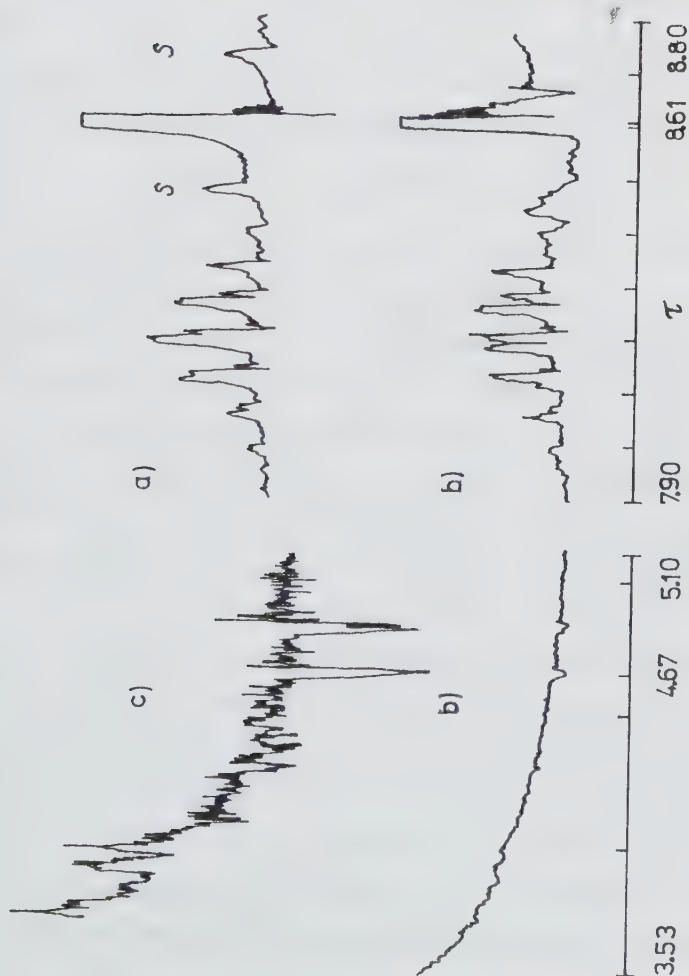
Das mit größerer Verstärkung aufgenommene Produktspektrum c) im Bereich $\tau = 6.62 - 7.54$ in Abb. 35 zeigt, daß außer dem Quadruplett der Methinresonanz bei $\tau = 7.06$ von Methylpropan-dinitril (213) noch ein Quadruplett bei $\tau = 6.79$ und ein Triplet bei $\tau = 7.26$ auftritt. Eine Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich. Fraglich ist, ob das CIDNP-Signal A dem Produkt mit $\tau = 7.26$ zuzuschreiben ist oder ob es sich um das Signal eines intermediären Produktes handelt. Das Phenyl diazen (258)^{39, 128, 135f)} kann ausgeschlossen werden, da es bei CIDNP-Untersuchungen des Zerfalls von Phenylazoverbindungen bisher nicht beobachtet wurde⁵⁴⁶⁾.

Die Aufnahme der CIDNP-Spektren war dadurch erschwert, daß beim Zerfall von (214) eine stark tränenreizende Substanz entstand.

Um ¹H-CIDNP-Spektren des thermischen Zerfalls von 2-Phenylazo-2-cyanbutan (225) zu erhalten, mußte die NMR-Probe bis zur approximativen Temperaturgrenze von 190 °C erhitzt werden. (Abb.36). Diese Temperatur reichte nicht aus, um ein Emissionssignal des Methyl-Singulets der Azoverbindung bei $\tau = 8.61$ beobachten zu können. Die Intensität dieses Signals nahm jedoch zu Beginn

Abb. 36 ^1H -NMR-Spektren des 2-Phenylazo-2-cyanbutans (225):

- a) vor dem Zerfall bei Raumtemperatur, S = Seitenbanden
 b) bei 190°C c) verstärktes Spektrum $\tau = 3.53 - 5.10$



des Zerfalls ab und erreichte dann innerhalb einer Minute wieder den ursprünglichen Wert. Wie in Abb. 37 gezeigt, kann daraus auf eine Rekombination des primären Phenyl diazenyl-2-Cyanbutyl-Radikalpaars geschlossen werden. Unter ähnlichen Bedingungen, Thermolyse bei 180 °C in n-Hexadecan, beobachteten KOPECKY und Mitarbeiter¹²⁹⁾ verstärkte Absorption des CH-Signals von Phenylazodiphenylmethan (24a) und werteten dies als Hinweis auf einen zweistufigen Zerfall von (24a) (s. 1.4.1.6.).



Im Spektrum b) der Abb. 36 sind bei $\tau = 8.66$ und im Bereich $\tau = 8.35 - 8.55$ E-Signale zu erkennen, die aufgrund des Spektrenvergleichs mit 2-Phenylbutyronitril (253) den Methyl-(Singulett) bzw. den Methylenprotonen dieser Verbindung zugeordnet werden können. Die Phase des Nettoeffektes stimmt mit der KAPTEIN-Regel (16)¹⁰⁶⁾, $\Gamma_{\text{ne}}(i) = -++ = -\Delta E$, überein, wenn man annimmt, daß dieses Produkt durch Rekombination des Phenyl-2-Cyanbutyl-Radikalpaars entsteht, das aus dem primären Radikalpaar durch N_2 -Eliminierung hervorgeht.

Auch das Ketenimin (264) könnte für diese E-Signale verantwortlich sein. PORTER und Mitarbeiter¹¹⁷⁾ beobachteten ein ^{15}N -CIDNP-Signal beim photolytischen Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanpropans (22, s. 1.4.1.6.) bei 30 °C, das sie dem (264) entsprechenden Ketenimin zuordneten.

2-Ethylacrylnitril (247), E bei $\tau = 4.84$, könnte aus beiden Radikalpaaren durch Disproportionierung gebildet werden. Die E-

und A-Signale im Bereich der 2-Methylcrotonitril (248, 249)-Resonanzen bei $\tau = 3.71 - 4.00$ deuten auf einen Multiplett-Effekt hin, der durch Disproportionierung des Radikalpaars zweier 2-Cyanbutyl-Radikale verursacht wird. Die Herkunft der E-Signale bei $\tau = 4.67, 4.37$ und 4.30 ist unklar. Die ähnliche Intensität der beiden letztgenannten Signale läßt eine Kopplung ($J \approx 7\text{Hz}$) vermuten.

In Abb. 38 sind die Spektren aufgeführt, die beim Zerfall des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans (226) bei 120°C aufgenommen wurden. Die E-Signale bei $\tau = 8.69$ und $\tau = 8.44 - 8.57$ stimmen mit denjenigen überein, die beim Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanbutans (225, Abb. 36) auftreten. LYNCH und Mitarbeiter³³⁸⁾ ermittelten das 2-Benzoylisobutyronitril und das N-Benzoylketenimin als Produkte des Zerfalls von 2-Benzoyl-2-cyanpropan in Toluol. Die entsprechenden Produkte des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans (226), (268) und (269), können aus dem Benzoyl-2-Cyanbutyl-Radikalpaar durch Kombination der Radikale entstehen (Abb. 39). Für die Phase des Nettoeffektes der Methyl-(Singulett) und der Methylenresonanz sagt die KAPTEIN-Regel¹⁰⁶⁾ (16) Emission voraus. Die CIDNP-Spektren ergaben keinen Hinweis auf Rekombination des Benzoylazo-2-Cyanbutyl-Radikalpaars. Die Protonensignale der Azoverbindung nahmen beim Zerfall kontinuierlich ab. CIDNP-Signale im Bereich $\tau = 5.0 - 7.8$ wurden nicht festgestellt.

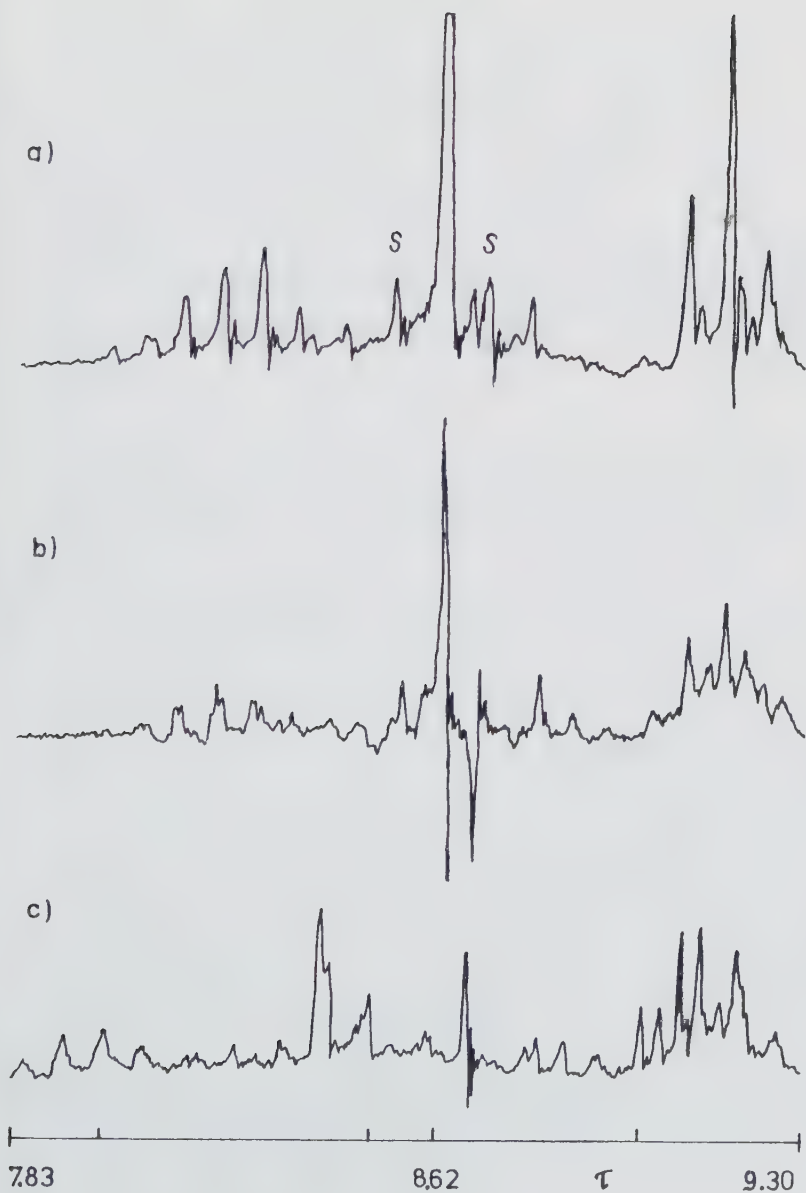


Abb. 38 ^1H -NMR-Spektren des 2-Benzoylazo-2-cyanobutans (226): a) vor dem Zerfall bei Raumtemperatur, S = Seitenbanden b) bei 120 °C c) nach vollständigem Zerfall bei 120 °C

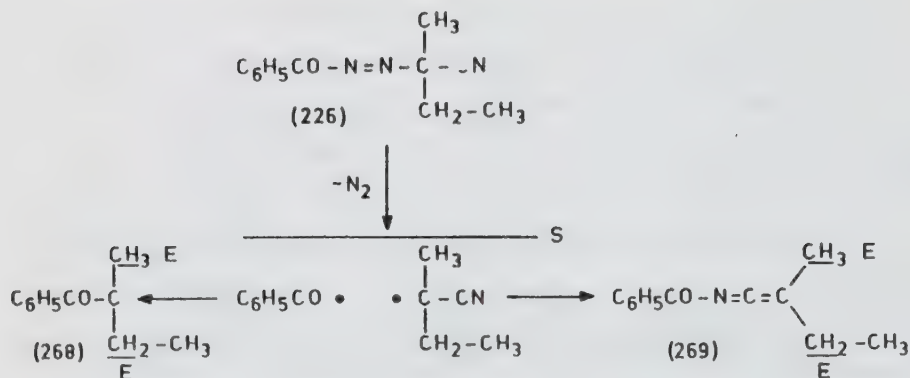


Abb. 39 Kombinationsprodukte des Benzoyl-2-Cyanbutyl-Radikal-paars beim Zerfall des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans (226)

Sehr komplexe ^1H -CIDNP-Spektren wurden beim Zerfall 2,2'-symmetrisch und unsymmetrisch substituierter 2,2'-Azobutane erhalten. Aufgrund der schlechten Auflösung der Produktspektren, und der großen Produktzahl (s. Tab. 44, 45) wurde auf eine detaillierte Analyse verzichtet.

Auch bei der Thermolyse des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans (227) bei 140°C waren CIDNP-Signale, vor allem im Bereich der Methylenresonanzen, zu beobachten. Die schwache Intensität dieser Signale und die breiten Resonanzen der Adamantylprotonen, die sicherlich einige CIDNP-Signale überdecken, ließen eine Interpretation als nicht sinnvoll erscheinen.

Sowohl bei den 2,2'-symmetrisch und unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutanen als auch beim 2-(1-Adamantylazo)-2-cyan-

butan (227) nahmen die Signalintensitäten der Azoverbindungen kontinuierlich ab. Dieser Befund spricht gegen einen zweistufigen Zerfall dieser Verbindungen.

Aufschlußreichere Spektren könnten durch ^{15}N -Markierung erhalten werden, wie PORTER und Mitarbeiter^{117,123)} anhand mehrerer Beispiele zeigten (s. 1.4.1.6.). Auch eine bisher noch nicht durchgeführte CIDNP-Untersuchung partiell deuterierter Azoverbindungen wäre in Erwägung zu ziehen.

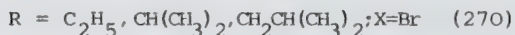
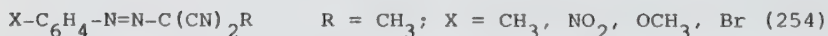
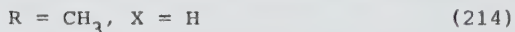
4. DISKUSSION UND INTERPRETATION DER ERHALTENEN ERGEBNISSE

4.1. Der Zerfall der Phenylazoalkane

4.1.1. Der Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils

4.1.1.1. Nachweis des radikalischen Zerfalls

KERBER, NUYKEN und Mitarbeiter^{444,450-452)} fanden, daß bei der Zersetzung von Arylazoalkyldinitrilen (214, 254, 270) substituenten-, lösungsmittel- und temperaturabhängige (Tab. 47) Ab-



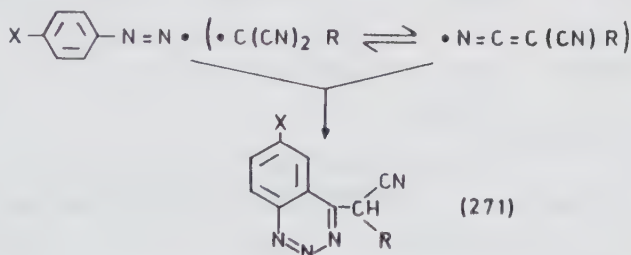
weichungen des tatsächlich entwickelten Stickstoffvolumens bis zu etwa - 50 % vom theoretischen Endwert auftraten. Als Ursache für das Stickstoff-Fehlvolume wurden stickstoffverbrauchende

Tab. 47 Stickstoff-Defizit bei der Zersetzung von Phenylazo-2-methylpropandinitril (214) in 1,2-Dichlorbenzol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur^{444,450)}

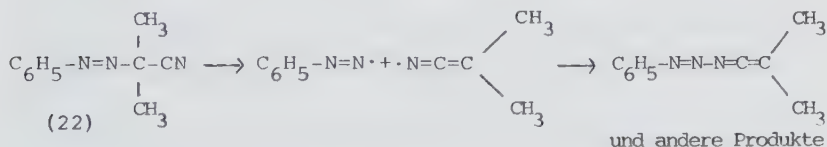
T °C	82.45	86.9	88.05	92.7
N ₂ %	17.7	12.9	13.0	9.2

Nebenreaktionen angenommen, die durch eine nicht-synchrone Spaltung der beiden C-N-Bindungen an der Azogruppe in die Ra-

dikale $X-C_6H_4-N=N \cdot$ und $\cdot C(CN)_2 R$ ermöglicht werden. Zunächst wurde vermutet, daß durch Reaktion dieser Primärradikale Benzotriazene (271) entstehen^{444,450}). Als Anhaltspunkt hierfür diente jedoch lediglich eine Schulter bei ca. 250 nm, die am Ende der UV-spektroskopischen Verfolgung des Zerfalls in 1,2-Dichlorbenzol in der Absorptionskurve erkennbar war.



Als stickstoffverbrauchende Reaktion käme auch die Bildung von Ketenimininen in Frage entsprechend dem von PORTER und Mitarbeiter¹¹⁷⁾ nachgewiesenen photolytischen Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanpropans (22) in Benzol bei 30 °C (s. 1.4.1.6.):



Da Ketenimine allgemein jedoch sehr temperaturempfindlich sind⁵⁵⁴⁾ (s. auch 4.2.1.) kann angenommen werden, daß sie bei der Thermolyse von (214), (254) und (270)⁴⁵¹⁾ in den Produktgemischen nicht vorhanden sind.

Aufgrund einer später durchgeführten Analyse der Thermolysepro-

dukte des p-Methoxyphenylazo-2-methylpropandinitrils (254, $X=\text{OCH}_3$) in 1,2-Dichlorbenzol wurde das in Abb. 40 aufgeführte Zerfallsschema postuliert⁴⁵¹).

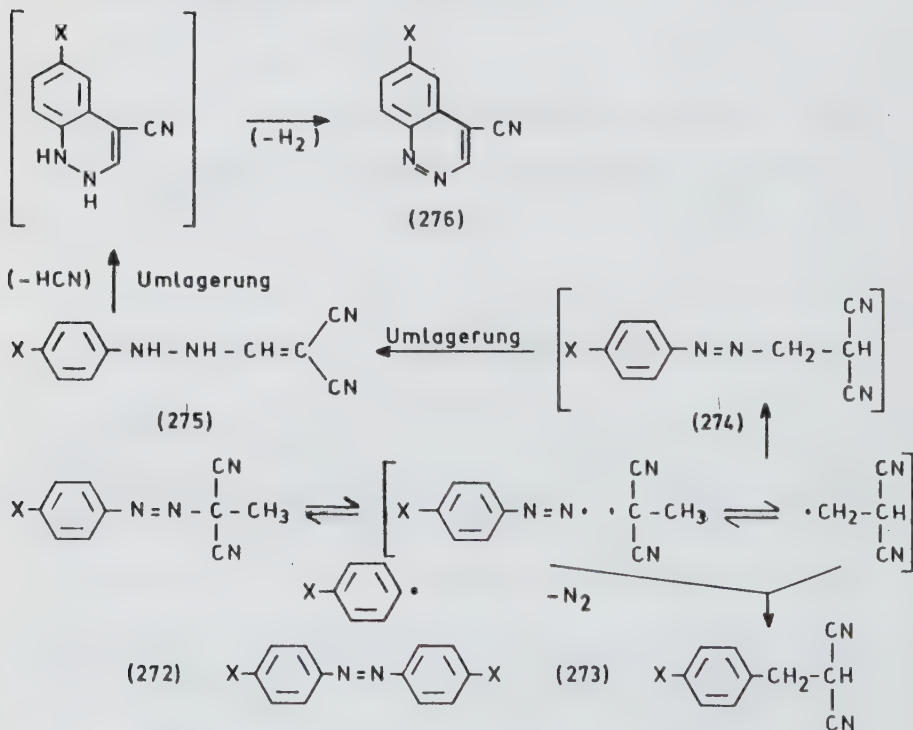
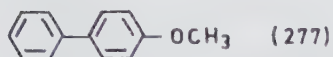


Abb. 40 Zerfallsschema des p-Methoxyphenylazo-2-methylpropandinitrils (254, $X = \text{OCH}_3$) in 1,2-Dichlorbenzol nach KERBER und Mitarbeiter⁴⁵¹)

Hinsichtlich der Produktmengen wurde lediglich angegeben, daß die Bildung von 4,4'-Dimethoxyazobenzol (272) von "untergeordneter Bedeutung" war und daß in 1,2-Dichlorbenzol Reaktionen

zwischen den intermediär gebildeten Radikalen und dem Lösungsmittel nur in "geringem Maße" eintreten (keine Angabe von Produkten), während sie in Benzol Hauptreaktionen waren. So konnte beim Zerfall in Benzol das p-Methoxybiphenyl (277) gefunden werden⁴⁵¹).



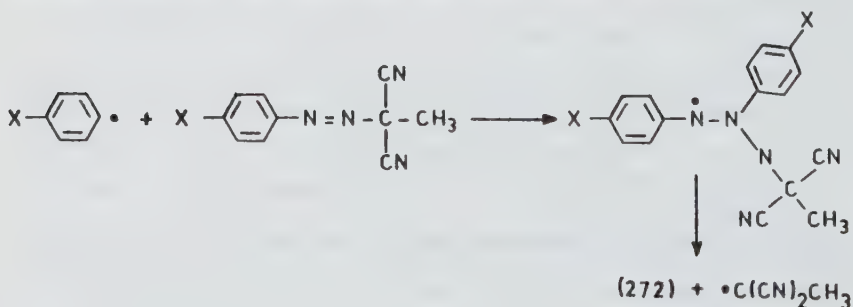
Vergleicht man das in Abb. 40 formulierte Zerfallsschema von (254, $X=OCH_3$)⁴⁵¹ mit den von mir gefundenen Zerfallsprodukten des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214) in Ethylbenzol (Tab. 44,45 und B 6.3), so fallen einige Unstimmigkeiten auf, die nicht allein durch unterschiedliche Lösungsmittel und p-Phenylsubstituenten erklärt werden können:

1) 4,4'-Dimethoxyazobenzol (272)

Beim Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214) in Ethylbenzol konnte von mir durch gaschromatographischen Vergleich der Retentionszeiten und anhand der massenspektroskopischen Fragmentierung der Zerfallsprodukte kein Azobenzol nachgewiesen werden. Azobenzol entstand jedoch als Nebenprodukt des letzten Syntheseschrittes (s. B 1.10.1.) und konnte nur durch wiederholte Säulenchromatographie vollständig abgetrennt werden. Zweifel an der Reinheit der von KERBER und NUYKEN untersuchten Verbindung (254, $X=OCH_3$) lassen auch die veröffentlichten Daten zu^{444,450}). So wurde angegeben, daß das Absorptionsmaximum bei ca. 380 nm der Verbindungen (214; 254

X= CH₃, Br, NO₂) in Methanol und Cyclohexan durch die Absorption bei ca. 290 nm völlig überdeckt und in 1,2,4-Trimethylbenzol lediglich als Schulter erkennbar war. PROCHAZKA und Mitarbeiter⁴⁵⁴⁾ fanden jedoch für eine Reihe von Arylazo-2-methylpropandinitrilen in Benzol Absorptionsmaxima bei 380-405 nm und von mir wurde für (214) in Ethylbenzol, Methylenchlorid und Ethanol ein Absorptionsmaximum bei 380-382 nm gefunden.

Wenn 4,4'-Dimethoxyazobenzol (272) tatsächlich ein Zerfallsprodukt von (254, X=OCH₃) ist, so könnte es außer durch Koppelung der entsprechenden Radikale (Abb. 40) auch durch radikalische Substitution am N-Atom der Azobindung entstehen:



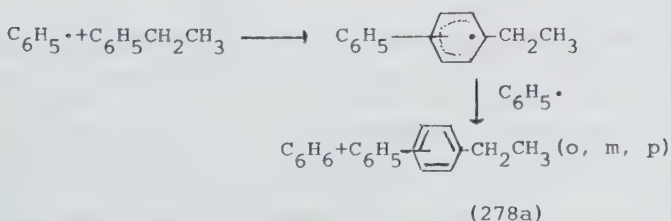
Die Addition freier Radikale an elektrophile Azoverbindungen wurde mehrfach nachgewiesen^{176,547,548)}

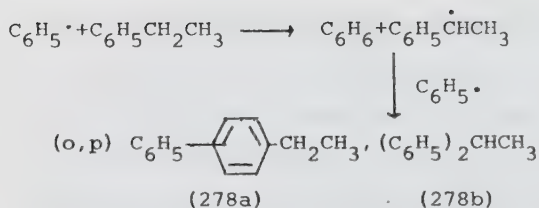
2) Reaktionen des Phenyl- bzw. Phenyldiazenyl-Radikals

Bei der Produktanalyse von (214) in Ethylbenzol entstand Benzol mit 0.50 mol/mol Azoverbindung (s. Tab. 44). Dies kann durch Substitution von Ethylbenzol durch Phenyl-Radikale über Cyclo-

hexadienyl-Radikale^{549,550}) (s. 1.4.1.6.), durch H-Abstraktion vom Ethylbenzol oder durch Disproportionierung von Phenyl- und 2-Methylpropandinitril-Radikalen erfolgen. Die Reaktionen von Phenyldiazenyl-Radikalen außerhalb des Lösungsmittel-Käfig sind bis heute nicht aufgeklärt¹²⁸). Aber sowohl die Disproportionierung von Phenyldiazenyl- und 2-Methylpropandinitril-Radikalen als auch die H-Abstraktion vom Ethylbenzol würde zu Phenyldiazen (258) führen, von dem bekannt ist, daß es beim thermischen Zerfall Benzol in guten Ausbeuten liefert⁵⁵¹).

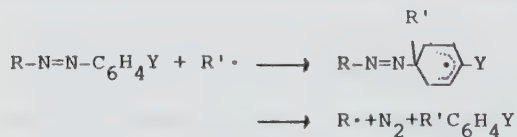
Die Identifizierung von Produkten, die sich vom Lösungsmittel Ethylbenzol ableiten, war anhand der Fragmentierung im Massenspektrometer dadurch erschwert, daß sowohl das Phenyldiazonium- als auch das 1-Phenylethyl-Kation gleiche m/e-Werte (m/e=105) haben. In den GC/MS-Spektren des Produktgemisches traten drei Produkte mit Molekülpeak m/e = 182 auf. Eines dieser Produkte konnte durch GC- und MS-Vergleich mit der unabhängig synthetisierten Vergleichssubstanz als 1,1-Diphenylethan (278b) identifiziert werden. Die beiden anderen Produkte könnten aufgrund der Fragmentierung im Massenspektrometer Ethylbiphenyle (278a) sein. Folgende Bildungswege sind denkbar^{550,591}):



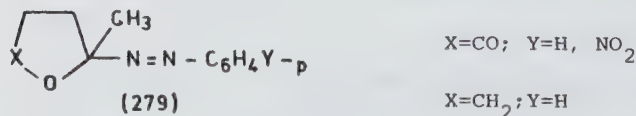


KERBER und Mitarbeiter⁴⁵¹⁾ fanden das entsprechende Produkt, p-Methoxybiphenyl (277), beim Zerfall von (254, X=OCH₃) in Benzol.

LUI und WARKENTIN⁵⁴⁸⁾ schlugen als möglichen Bildungsweg von Biphenylen beim Zerfall von Arylazoverbindungen die radikalische aromatische Substitution vor:



Sie stützten sich hierbei auf Produktanalysen des thermischen Zerfalls von (279) in Benzol.



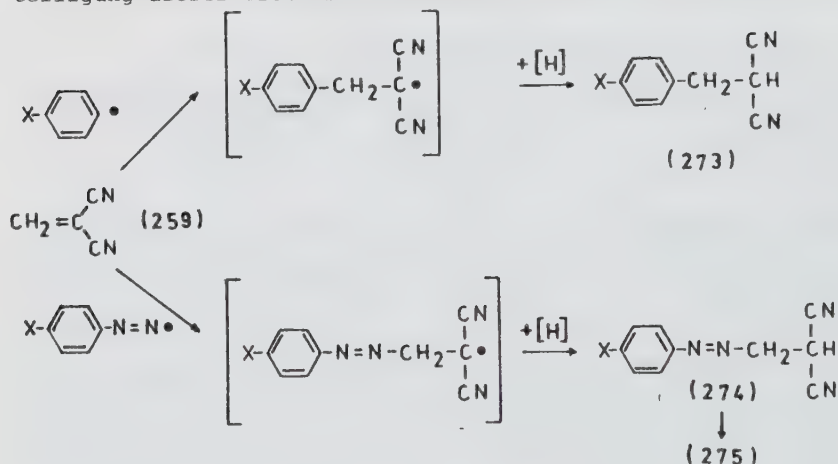
1,1-Diphenylethan (278a) und Ethylbiphenyl (278b) erklären den weiteren Verbleib von ca. 0.24 mol/mol der Phenyl-Radikale aus (214). Weitere Produkte mit insgesamt ca. 0.07 mol/mol könnten aufgrund ihrer massenspektroskopischen Fragmentierung den Phenyl-Rest enthalten, so daß die Gesamtbilanz für diesen Mole-

külteil zufriedenstellend wäre.

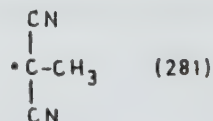
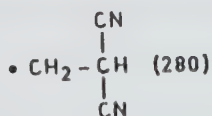
3) Reaktionen des 2-Methylpropandinitril-Radikals

Weitaus weniger gesichert ist der Verbleib des 2-Methylpropandinitril-Restes. Außer 2-Methylpropandinitril (213, 0.06 mol/mol), das sowohl durch Disproportionierung als auch durch Wasserstoff-Abstraktion, z. B. vom Lösungsmittel, entstanden sein könnte, wurden keine eindeutig zuzuordnende Produkte mit diesem Molekülrest gefunden (s. 3.5.). Ein Produkt mit Molekülpeak $m/e = 184$ (ca. 0.16 mol/mol) könnte sowohl aus der Ausgangsverbindung durch Umlagerung als auch durch Kopplung von 2-Methylpropandinitril-Radikalen mit 1-Phenylethyl-Radikalen entstanden sein. Massenspektrometrische Fragmente von Produkten (ca. 0.07 mol/mol) mit höherem Molekulargewicht als die Azoverbindung selbst wiesen auf den 2-Methylpropandinitril-Rest hin. Berücksichtigt man anhand der gefundenen Produkte alle möglichen 2-Methylpropandinitril-Radikal verbrauchenden Reaktionen, so kommt man lediglich auf 0.34 mol/mol Azoverbindung. Durch Disproportionierung von 2-Methylpropandinitril-Radikalen oder von Phenyl- und 2-Methylpropandinitril-Radikalen entstehendes Methylenpropandinitril (259) könnte durch Polymerisationsreaktionen einer Produktanalyse entzogen werden. Hierauf deuteten Trübungen und feinflockige Niederschläge hin⁴⁶⁵⁾, die bei der Thermolyse höher konzentrierter Reaktionslösungen, als die bei der Produktanalyse und den kinetischen Messungen verwendeten, auftraten. Die bei der Produktanalyse von (254, $X = \text{OCH}_3$, Abb.40) gefundenen Produkte (275) und (273)⁴⁵¹⁾ könnten auch unter Be-

teilung dieses Olefins entstanden sein:



Bei der in Abb. 40 gezeigten Produktbildung fällt auf, daß alle den 2-Methylpropandinitril-Rest enthaltenden Produkte über das primäre C-Alkyl-Radikal (280) formuliert wurden⁴⁵¹⁾, das durch Umlagerung aus dem primär gebildeten tert.-C-Alkyl-Radi-



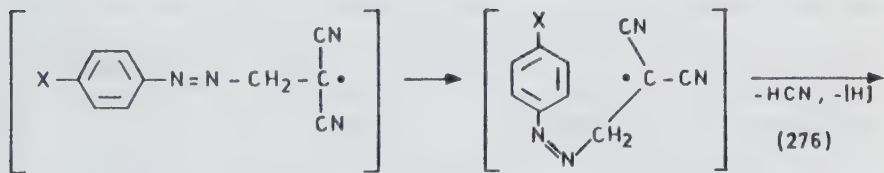
kal (281) entstanden sein soll. Eine derartige Umlagerung ist jedoch ohne Vorbild in der Literatur⁵⁵²⁾.

4) Stickstoffverbrauchende Reaktionen

Die Bildung des Hydrazins (275) und des Cinnolins (276) wurden für das Stickstoff-Fehlvolume beim Zerfall von (254, X=OCH₃;

s. Abb. 40) hauptsächlich verantwortlich gemacht. Das Fehlvolumen wurde bei 85 °C mit 48 % in 1,2-Dichlorbenzol und mit ca. 30 % in Methanol angegeben^{451,452}). Beim Zerfall in Methanol wurde kein Cinnolin (276) gefunden⁵⁵³). Auch die massenspektroskopische Analyse der Zerfallsprodukte von (214) in Ethylbenzol ergab keine Hinweise auf ein (276) entsprechendes Cinnolin.

Die Bildung des Cinnolins (276) muß nicht notwendigerweise über das Hydrazin (275) erfolgen⁵⁵²), wie nachstehend gezeigt ist:



Beim Zerfall in Ethylbenzol ist der induzierte Zerfall aufgrund der großen Zahl nicht eindeutig identifizierter Produkte und der vielen möglichen, im vorangehenden Text nur teilweise erwähnten, Reaktionswege zu ihrer Entstehung nicht auszuschließen. Auch die Übereinstimmung der kinetischen Daten in Ethylbenzol mit und ohne Zusatz von n-Octanthiol genügt nicht für einen Ausschluß des induzierten Zerfalls, wie neuere Untersuchungen belegen¹⁷⁶). Radikalabfang-Versuche mit einem temperaturstabileren Abfänger als das Koelsch-Radikal sollten zu einer Klärung dieser Frage beitragen.

4.1.1.2. Der Zerfallsmechanismus

Die ^1H -CIDNP-Signale, die beim thermischen Zerfall des Phenyl-azo-methylpropandinitrils (214) beobachtet wurden (3.6., Abb. 33) lassen den Schluß zu, daß diese Azoverbindung zweistufig über das Phenyldiazenyl-Radikal zerfällt.

Der Wert des Aktivierungsvolumens, $11.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Toluol bei 80°C , ist zwar kleiner als die Werte des p-Nirophenylazotriphenylmethans (81), $18 - 21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Cumol, n-Octan und tert.-Butylbenzol bei 60°C ²⁴³⁾, aber erheblich größer als die Werte der bisher untersuchten symmetrischen Azoverbindungen, $2.5 - 4.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (s. Tab. 5). Das Aktivierungsvolumen von $11.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ stimmt jedoch sehr gut mit den Aktivierungsvolumina anderer Radikalinitiatoren überein, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zerfalls nur eine Bindung gespalten wird (s. Tab. 6).

Ein weiterer Hinweis auf den zweistufigen Zerfall von (214) ergab sich aus der Auswertung der Massenspektren (2.4.2.).

Das Phenyldiazenyl-Fragment konnte mit einer vergleichsweise hohen relativen Intensität nachgewiesen werden. Dieses Fragment konnte auch in den Massenspektren mehrerer Phenylazoverbindungen beobachtet werden^{451,453,502)}, für die ein zweistufiger Zerfall wahrscheinlich gemacht wurde.

Die niedrigste Zerfallsgeschwindigkeit von (214) wurde in der Reihe der verwendeten n-Alkane im Solvens der höchsten Viskosität festgestellt (s. 3.3., Abb. 30). Diese Beobachtung steht

im Einklang mit der Annahme der nicht-synchronen Spaltung der beiden C-N-Azobindungen und der dadurch ermöglichten Rückreaktion im Solvenskäfig zur Ausgangsverbindung. Wurden die Messungen in n-Alkanen ohne Zusatz von n-Octanthiol durchgeführt, so konnten die Extinktions-/Zeit-Wertepaare etwa der ersten 20 min des Zerfalls nicht für die Auswertung benutzt werden. Dies kann nicht auf die Thermostatisierung der Proben zurückgeführt werden, da bei allen kinetischen Messungen in Ethylbenzol und in n-Alkanen mit Zusatz von n-Octanthiol hierfür nur etwa 5 min erforderlich waren.

KERBER und Mitarbeiter⁴⁵²⁾ fanden auch für den Zerfall des p-Methoxyphenylazo-2-methylpropandinitrils (454, $X=\text{OCH}_3$) in n-Alkanen eine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels (Tab. 48). Sie führten jedoch keine Messungen mit Inhibitor-Zusatz durch. Ihre Untersuchungen^{450, 482)} bestätigen, wie bereits unter 1.4.3. ausführlich diskutiert wurde, daß polare Solventien und aromatische oder halogenierte Kohlenwasserstoffe für den Viskositätstest ungeeignet oder nur bedingt geeignet sind. Der Zerfall von (254, $X=\text{OCH}_3$) erfolgte in einer Reihe primärer Alkohole und Alkohol/Kohlenwasserstoff-Gemischen schneller als aufgrund der Viskosität dieser Solventien allein zu erwarten wäre (Tab. 48). Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 gegen $\epsilon - 1 / 2\epsilon + 1$ ⁵⁵⁵⁾ (ϵ = Dielektrizitätskonstante) ergab für diese Solventien einen nahezu linearen Zusammenhang⁴⁵²⁾. Abweichungen wurden für aromatische Lösungsmittel und Dimethylsulfoxid

Tab. 48 Solvenseinfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit und Aktivierungsparameter des p-Methoxyphenylazo-2-methylpropandinitrils (254, X=OCH₃) bei 85 °C⁴⁵²⁾

Solvens	$k_1 \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	N ₂ -Defizit %	$\eta \cdot 10^{2a)}$ (m ² /s)	ϵ b)
DMSO c)	48.7	26.5	0.4	26.5	30	0.77	36.8
n-Propanol	31	23.9	-7.6	26.7	37	0.74	12.1
n-Hexanol	16	23.6	-9.8	27.2	57	1.28	7.9
n-Hexanol/ n-Heptan d)	12.2	--	--	--	37	0.62	5.1
Chlorbenzol	9.5	16.2	-31.5	27.7	40	0.42	4.7
DCB e)	8.35	27.0	-2.5	27.7	48	0.57	5.8
Toluol	6.75	32.0	11.4	27.9	1	0.37	2.20
Heptan	5.15	31.8	10.6	27.9	12	0.34	1.84
Octan	4.4	32.7	13.0	28.2	14	0.42	1.86
Decan	3.8	33.2	14.6	28.2	11	0.62	1.19

a) η = kinematische Viskosität⁴⁵²⁾, b) ϵ = Dielektrizitätskonstante⁴⁵²⁾

c) DMSO = Dimethylsulfoxid, e) DCB = 1,2-Dichlorbenzol

d) 50/50 Vol.-%, η und ϵ sind interpoliert unter der Annahme der Additivität der Eigenschaften⁴⁵²⁾

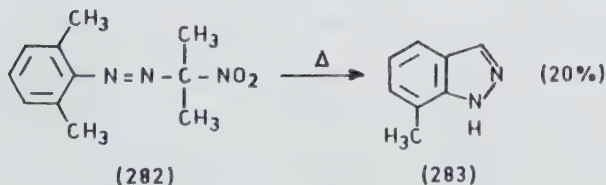
festgestellt, wofür spezifische Wechselwirkungen, z. B. Komplexbildung, zwischen diesen Lösungsmitteln und der Azoverbindung verantwortlich gemacht wurden.

Der Zerfall in Alkohol/Kohlenwasserstoff-Gemischen geringer Alkoholkonzentration erfolgte schneller als einer linearen Interpolation der reinen Solventieneigenschaften entsprach. Als Erklärung hierfür wurde die bevorzugte Solvation der Azoverbindung durch Alkohol angegeben⁴⁵²⁾.

Die Messungen über einen allerdings schmalen Temperaturbereich von 20 °C ergaben für den Zerfall von (254, X=OCH₃) in Alkoholen, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol den für Azoverbindungen allgemein seltenen Fall negativer Aktivierungsentropien⁵⁵⁶⁾

(Tab. 48). Dies wurde auf eine bevorzugte Solvation des Übergangszustandes zurückgeführt. Die naheliegende Vermutung, daß in polaren Solventien ein ionischer Zerfall, wie z. B. bei den Arylazosulfiden (s. 1.4.3.), stattfindet, konnte durch Polymerisationsversuche in Alkoholen mit (254, X=OCH₃) als Initiator⁴⁵²⁾ nicht überzeugend entkräftet werden.

KERBER und NUYKEN⁴⁵³⁾ fanden als Thermolyseprodukt des 2-(2,6-Dimethylphenylazo)-2-nitropropane (282) in 1,2-Dichlorbenzol



das 7-Methylindazol (283).

Die Bildung von Indazolen ist jedoch auch eine bekannte Reaktion aromatischer Diazoniumsalze⁵⁵⁷⁾.

Faßt man die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen zusammen, so kann angenommen werden, daß Phenylazo-2-methylpropandinitril (214) und eine Reihe weiterer Arylazoalkyldinitrile in guten Wasserstoffdonor-Solventien, wie Ethylbenzol und Toluol, homolytisch zweistufig über Phenyldiazenyl-Radikale als Intermediäre zerfallen.

In schlechten Wasserstoffdonor-Solventien, wie z. B. den n-Alkanen, tritt induzierter Zerfall ein. Dafür spricht der Befund, daß Abweichungen des Zerfalls von der Reaktion 1. Ordnung durch Zusatz von n-Octanthiol zur Reaktionslösung beseitigt werden können.

In "Nicht"-Wasserstoffdonor-Solventien wie Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol einerseits, und Dimethylsulfoxid und Alkoholen andererseits macht sich der induzierte Zerfall verstärkt bemerkbar. Dies zeigen die schnellen Zerfallsgeschwindigkeiten in diesen Solventien und die negativen Aktivierungsentropien in Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol (Tab. 48). In diesen Solventien wurden auch die größten N_2 -Defizite beobachtet^{444,450-453)}.

Produkte wie das Cinnolin (276) und das Azobenzol (272), die beim Zerfall des p-Methoxyphenylazo-2-methylpropandinitrils (254, $X=OCH_3$) in 1,2-Dichlorbenzol und Benzol über die radikalische Substitution der Azoverbindung entstehen können (Abb. 41, $Ar = p-CH_3O-C_6H_5$), werden in Ethylbenzol nicht gebildet.

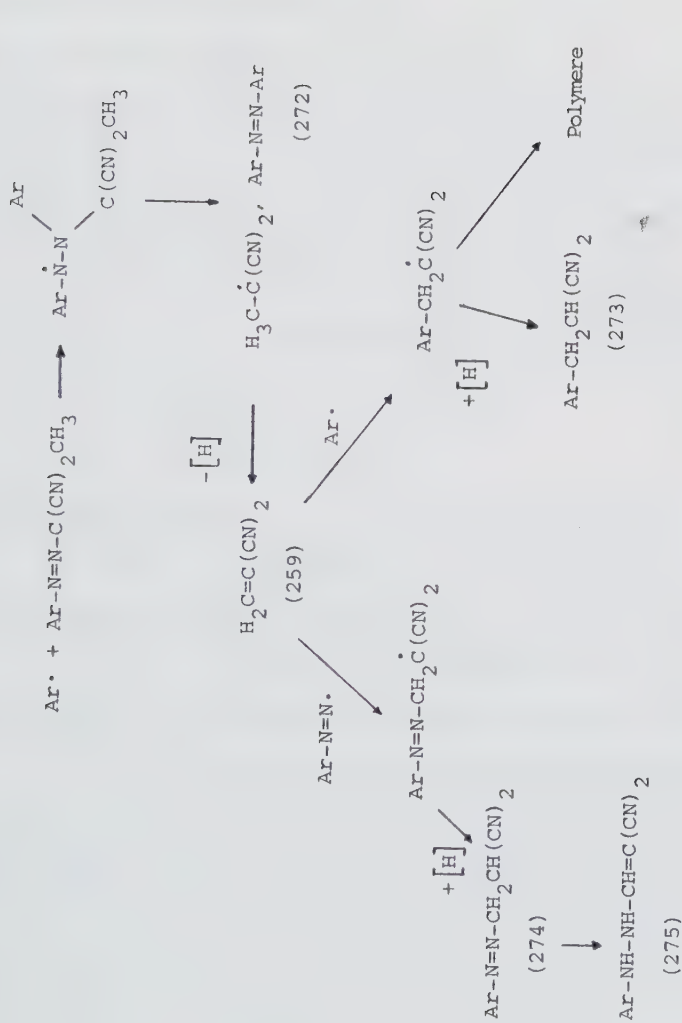


Abb. 41 Induzierter Zerfall der Arylazo-2-methylpropandinitrile in "Nicht"-Wasserstoffdonor-Solventien

Beim Zerfall in Alkoholen könnten die Radikale (284) in hoher Konzentration vorliegen⁵⁵⁸⁾ und durch radikalische Substitution die Arylazo-2-methylpropandinitrile (214, 257) in Arylazo- α -hydroxyalkane (285) überführen (Abb. 42). Letztere neigen zu induziertem Zerfall⁵⁵⁹⁾. Dabei entsteht der Aldehyd (286), den KERBER und NUYKEN⁴⁵²⁾ nachweisen konnten. Sie führten seine Bildung auf eine Reaktion der beim nicht induzierten Zerfall der Azoverbindungen entstehenden Radikale mit dem Lösungsmittel

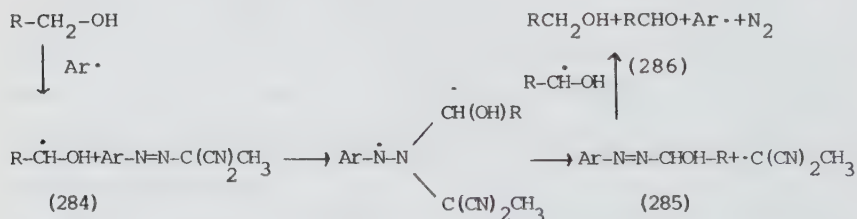
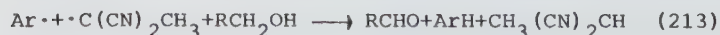


Abb. 42 Möglicher induzierter Zerfall der Arylazo-2-methylpropandinitrile (214, 257) in Alkoholen zurück⁴⁵²⁾. Sie fanden aber das 2-Methylpropandinitril (213) nicht.

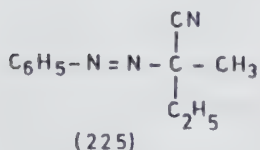


Die beim induzierten Zerfall der Arylazo- α -hydroxyalkane (285) entstehenden Aryl-Radikale (Abb. 42) können wie in Abb. 41 gezeigt weiterreagieren.

4.1.2. Der Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanbutans

4.1.2.1. Nachweis des radikalischen Zerfalls

Im Gegensatz zur Zersetzung von Arylazo-2-methylpropandinitrilen^{444,450-453} (4.1.1.) konnten KERBER und NUYKEN^{444,450} bei Arylazoalkylnitrilen, wie z. B. dem 2-Phenylazo-2-cyanbutan (225), keine Abweichungen des tatsächlich entwickelten vom



theoretisch zu erwartenden Stickstoffendvolumen feststellen.

In Übereinstimmung hiermit ist das Produktgemisch der Thermolyse von (225) in Ethylbenzol wesentlich übersichtlicher als das der Thermolyse von Phenylazo-2-methylpropandinitril (214, s. Tab. 44, 45). So konnten alle Produkte mit einer Ausbeute > 0.03 mol/mol eindeutig zugeordnet werden und sie entsprechen 95 % und 57 % der bei radikalischem Zerfall entstehenden Phenyl- bzw. 2-Cyan-2-butyl-Radikale. Es wurden keine Produkte gefunden, die durch Reaktion der Ausgangsverbindung mit ihren Zersetzungsprodukten entstanden sein könnten. Nimmt man an, daß der überwiegende Teil des 2-Cyanbutans (247, 0.41 mol/mol) durch Disproportionierung von 2-Cyan-2-butyl-Radikalen entstanden ist, so ist unter Berücksichtigung der Polymerisationsneigung^{4,560,561} der 2-Cyanbutene (248, 249; 0.04 mol/mol) auch die Gesamtbilanz der 2-Cyan-2-butyl-Radikale zufriedenstellend.

Der geringe Anteil an Dimeren dieser Radikale (0.04 mol/mol) ist vermutlich auf die bei hohen Temperaturen gegenüber der Dimerisierung energetisch begünstigte Disproportionierung^{205, 550)} zurückzuführen.

Die Hauptreaktionen der Phenyl-Radikale sind übereinstimmend mit der Produktanalyse von (214) (s. 4.1.1.1.)⁵⁶²⁾ die H-Abstraktion vom Ethylbenzol und nachfolgende Kopplung mit den so entstehenden 1-Phenylethyl-Radikalen zu 1,1-Diphenylethan (278b) und Ethylbiphenyl (278a)⁵⁹¹⁾ (s. 4.1.1.1.), und/oder die aromatische Substitution von Ethylbenzol^{117, 550)}, die zu Ethylbiphenyl (278a) führt. Bei beiden Reaktionen entsteht Benzol (0.51 mol/mol). Ethylbiphenyl (278a) und 1,1-Diphenylethan (278b) wurden anhand der massenspektroskopischen Fragmentierung identifiziert. Ihre Ausbeute betrug zusammen 0.40 mol/mol. Biphenyl, das Dimere zweier Phenyl-Radikale wurde nur in Spuren gefunden. 2,3-Diphenylbutan, das Dimere zweier 1-Phenylethyl-Radikale, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die geringe Ausbeute an gemischtem Kombinationsprodukt⁵⁶³⁾, 2-Phenyl-2-butyronitril (253) (0.04 mol/mol), könnte entsprechend PORTER und MARNETT¹⁵⁵⁾ als Hinweis für eine verglichen mit der Diffusion der primären Radikale aus dem Solvenskäfig langsame β -Spaltung des Phenyldiazenyl-Radikals gewertet werden.

4.1.2.2. Der Zerfallsmechanismus

Sowohl die Ergebnisse der ¹H-CIDNP-Untersuchung (3.6.) als auch

des Viskositätstests in n-Alkanen (3.3.) sprechen für einen zweistufigen Zerfall des 2-Phenylazo-2-cyanbutans (225). Die Effekte sind zwar aufgrund der hohen Zerfallstemperatur dieser Verbindung nicht so ausgeprägt wie beim Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214), jedoch reproduzierbar. In Übereinstimmung hiermit schlossen PORTER und Mitarbeiter¹¹⁷⁾ aus den ^{15}N -CIDNP-Spektren, die sie bei der Photolyse des 2-Phenylazo-2-cyanpropans (22) erhielten (1.4.1.6.), auf einen zweistufigen Mechanismus des Zerfalls.

Der Einfluß der Polarität des Solvens auf die Zerfallsgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter von Arylazoalkyltrilen ist gering. In Tab. 49 sind entsprechende Daten für (22) zusammengestellt. Lediglich in Dimethylformamid erfolgt der Zerfall merklich schneller als in den anderen Solventien. Als Ursache hierfür wurde eine "spezifische Wechselwirkung" zwischen Solvens und Azoverbindung vermutet^{444, 450)}.

Als weiteres Kriterium für den zweistufigen Zerfall kann die Analogie zwischen thermischem und elektronenstoßinduziertem Zerfall⁵⁶⁴⁾ herangezogen werden. Das Phenyldiazenyl-Fragment trat wie beim Zerfall des Phenylazo-2-methylpropandinitrils (214) mit einer vergleichsweise hohen relativen Intensität auf.

Tab. 49 Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante bei 160 °C und die Aktivierungsparameter des 2-Phenylazo-2-cyanpropans (22), Meßbereich 140 - 180 °C

Solvens	E_T 30565) (kcal/mol)	$k_1 \cdot 10^5$ a) (s ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ b) (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ b) (e.u.)	Lit.
Dimethylformamid	43.8	6.94	40.8	15.8	444, 450)
Benzonitril	42.0	5.27	37.9	8.6	465) c)
1,2-Dichlorbenzol	38.1	5.63	40.5	14.8	444, 450)
1,2,4-Trimethylbenzol	33.1 ^{d)}	5.39	38.4	10.0	444, 450)
n-Hexadecan	30.9 ^{e)}	4.97	42.2	18.4	484)

a) extrapolierte k_1 -Werte

b) aus den angegebenen k , T-Wertepaaren berechnet

c) gleiche Werte für Benzonitril und Dichlorbenzol; k , T-Wertepaare entnommen der

Abb. 2 der Lit. 465

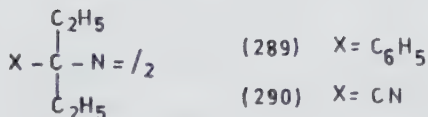
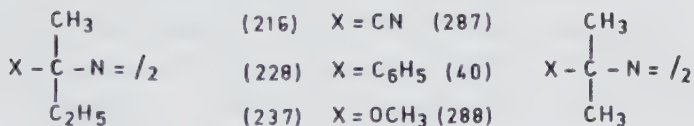
d) Wert für 1,3,5-Trimethylbenzol

e) Wert für n-Hexan

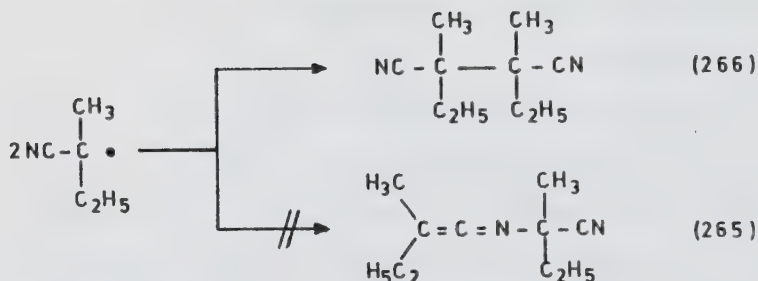
4.2. Der Zerfall der 2,2'-symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane

4.2.1. Nachweis des radikalischen Zerfalls

Die Thermolyseprodukte des 2,2'-Diphenyl- (216), 2,2'-Dicyan- (228) und 2,2'-Dimethoxy-2,2'-azobutans (237) in Ethylbenzol (Tab. 44) belegen den homolytischen Zerfall dieser Azoverbindungen und stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Thermolyseprodukten der entsprechenden 2,2'-Azopropane (40, 287, 288)⁵⁶⁶⁻⁵⁶⁸ und 3,3'-Azopentane (289, 290)⁵⁶⁸⁻⁵⁷⁰ überein.

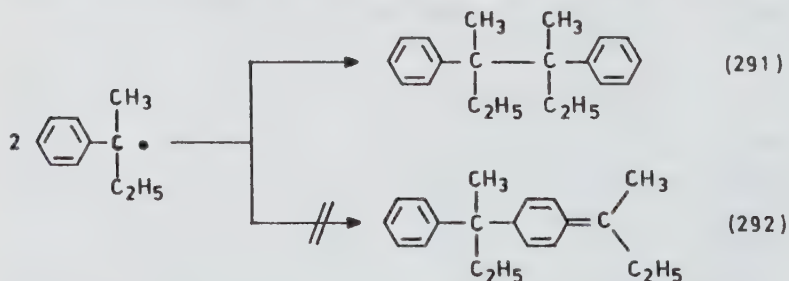


Die dominierende Reaktion der beim Zerfall von (228) und (216) entstehenden 2-Cyan-2-butyl- bzw. 2-Phenyl-2-butyl-Radikale ist die "Kopf-Kopf"-Dimerisierung^{176,561} zu 2,3-Diethyl-2,3-dimethyl-succinodinitril (266, 0.84 mol/mol) bzw. 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan (291, 0.87 mol/mol). Beide Dimere werden in zwei isomeren Formen etwa im Verhältnis 1:1 gebildet (GC). In Analogie zu den Untersuchungen der 3,3'-Azopentane (289,290)⁵⁶⁸⁻⁷⁰



und aufgrund der GC-Retentionszeiten kann auf die meso- und DL-Dimeren geschlossen werden.

Die alternativen "Kopf-Schwanz"-Dimeren, das Ketenimin (265) und das *d*,*O*- oder *d*,*p*-Kopplungsprodukt (292) mit Methylencyclohexadien-Struktur sind entsprechend den analogen Dimeren aus



2,2'-Azopropanen⁵⁷¹⁾ und 3,3'-Azopentanen^{174, 310, 570)} unter den Thermolysebindungen sicherlich nicht stabil⁵⁷²⁾. Produkte dieser Struktur sind jedoch bei der Dimerisierung sterisch anspruchsvollerer Radikale stabil oder werden ausschließlich gebildet. Beispiele hierfür sind die Dimerisierung von Triphenylmethyl-Radikalen^{573, 574)} und *d*,*d*-Diphenylalkyl-Radikalen^{205, 310)} oder die Kopplung von Acyl-Radikalen mit 2-Cyan-2-propyl- und

1-Cyancycloalkyl-Radikalen^{338,575)}.

Die bevorzugte Bildung der N-Acetylketenime im letzteren Fall wird sicherlich auch durch die größere Elektronendichte am N-Atom der Nitrilgruppe (ESR)⁵⁷⁶⁾ begünstigt.

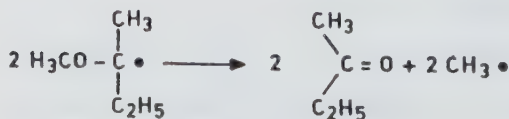
Die nur in geringen Mengen gefundenen Kohlenwasserstoffe, 2-Cyanbutan (aus (228), 0.15 mol/mol) und 2-Phenylbutan (aus (216), 0.11 mol/mol) und die Olefine, 2-Cyanbuten (Spur) und 2-Phenylbuten (0.13 mol/mol) entstehen ausschließlich durch Disproportionierung der entsprechenden Radikale. Die gute Übereinstimmung der mol/mol-Ausbeuten der beiden Kohlenwasserstoffe und des 2-Phenylbutens, die Abwesenheit von vom Solvens abgeleiteten Produkten und die nahezu quantitative Mengenbilanz der Produktanalyse von (216) belegen dies. Ein Zerfall der Dimeren (266) bzw. (291) unter den Thermolysebedingungen kann ausgeschlossen werden^{176,310)}. Daß 2-Cyanbuten nur in Spuren nachweisbar ist, kann auf seine Neigung zu Polymerisationsreaktionen zurückgeführt werden^{4,560,561)}. Das 2-Phenylbuten setzt sich aus einer etwa 1:1 Mischung von 2-Phenyl-1-buten und 2-Phenyl-2-buten (GC) zusammen. Letzteres tritt sowohl in cis- als auch in trans-Konfiguration auf (GC, NMR)⁵⁷⁷⁾. Untersuchungen des Zerfalls von 2,2'-Dicyan- und Diphenylazoalkanen ergaben, daß etwa 20 - 30 % der Zerfallsprodukte innerhalb des Lösungsmittelkäfigs gebildet werden. Dabei entstehen diese Produkte sowohl innerhalb als auch außerhalb des Lösungsmittelkäfigs in gleichen relativen Mengen⁵⁷⁸⁾. Die halbquantitative

gaschromatographische Bestimmung der Thermolyseprodukte von (237) bestätigte das für (288) gefundene Ergebnis (Tab.50)³⁰⁰⁾. 2-Methoxybutan, Butanon und 2,3-Diphenylbutan (meso und dl) wurden im Produktverhältnis von etwa 1.2:1:1.5 gebildet.

Tab. 50 Thermolyseprodukte (in %) des 2,2'-Dimethoxy-2,2'-azopropans (288, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}=\text{N}/_2$) in Cumol und Diphenylether bei 165 °C³⁰⁰⁾

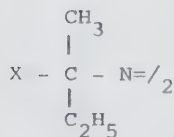
Thermolyseprodukt	Cumol	Diphenylether
2-Methoxypropan	-47	41
Aceton	30	27
2,3-Dimethoxy-2,3-dimethylbutan	3	4
2-Methoxypropen	0.5	Spur

Durch β -Spaltung der primären 2-Methoxybutyl-Radikale entstehen Butanon und Methyl-Radikale⁵⁷⁹⁾. Die Letzteren abstrahieren ein Wasserstoffatom vom Solvens⁵⁵⁰⁾, das zu 2,3-Diphenylbutan⁵⁸⁰⁾ dimerisiert.



Es konnten keine weiteren Produkte nachgewiesen werden.

4.2.2. Der Zerfallsmechanismus



X = C₆H₅ (215), CN (228),

CH₃O (237), CH₃ (256)

Für (215) wurde der induzierte Zerfall bei der kinetischen Untersuchung der Thermolyse durch Zusatz von KOELSCH-Radikal als Abfänger ausgeschlossen (3.2.). Weder die CIDNP-Spektren in Diphenylether/Octamethylcyclotetrasiloxan (3.6.) noch die Zerfallskonstanten in n-Alkanen unterschiedlicher Viskosität (3.3.) lieferten Hinweise auf den zweistufigen Zerfall der Verbindungen (215) und (228). Weiterhin stimmt das für (228) ermittelte Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger = 2.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Toluol bei 80 °C sehr gut mit den für das entsprechende 2,2'-Azopropan gefundenen Werten von $\Delta V^\ddagger = 2.5$ und $3.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ in Toluol bei 62.3²⁴²⁾ bzw. 70 °C²⁴⁰⁾ (s. Tab. 5) überein. Nach NEUMAN's Interpretation der Aktivierungsvolumina²²⁷⁾ würden diese Werte für einen einstufigen Zerfall sprechen (1.4. 4.). Die Zerfallskonstanten der Verbindungen (215), (228) und (256) wurden von der Polarität des Lösungsmittels nur wenig beeinflusst (Tab. 51), was auch für zahlreiche andere symmetrisch substituierte trans-Azoverbindungen gefunden wurde⁵⁸¹⁾. Aufgrund der hohen Zerfallstemperatur (152 - 170 °C) der Verbindung (237) (s. Tab. 38), wurde auf eine Untersuchung des Zerfallsmechanismus nach einer der oben genannten Entscheidungskriterien verzichtet. Der ein-

Tab. 51 Einfluß der Solvenspolarität auf den Zerfall von 2,2'-symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutanen X (CH_3) (C_2H_5) $\text{C-N}=\text{N}/2$

X	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	E_T^{565} (kcal/mol)	Lit.
(256) CH_3	Ethylbenzol	190	3.9	42.1	16.0	35.3 ^{a)}	69)
	Isoamylalkohol	"	3.5	42.0	18.2	47.0	69)
(228) CN	n-Octan	80	0.53	32.8	14.5	30.9 ^{b)}	c)
	Toluol	"	0.65	--	--	33.9	c,d)
	Ethylbenzol	"	0.70	30.1	7.4	35.3 ^{a)}	c)
	"	"	0.84	32.2	13.7	"	69)
	Cyclohexanon	"	1.1	31.4	12.0	40.8	69)
	Ethanol	"	1.0	28.6	3.9	51.9	69)
(215) C_6H_5	n-Octan	60	1.2	28.7	9.4	30.9 ^{b)}	c)
	Ethylbenzol	"	1.6	28.8	10.4	35.3 ^{a)}	c)

a) Wert für Diphenylether b) Wert für n-Hexan c) diese Arbeit

d) Extrapolation der Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten auf p=

1 bar (3.4.)

stufige Zerfall des entsprechenden 2,2'-Azopropan³⁰⁾ legt jedoch auch für diese Verbindung den gleichen Zerfallsmechanismus nahe.

4.2.3. Der α -Substituenteneffekt

Die für die 2,2'-symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane gefundenen α -Substituenteneffekte auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter stimmen sehr gut mit denjenigen von TIMBERLAKE und Mitarbeiter³⁰⁾ für die entsprechenden 2,2'-Azopropane zusammengestellten überein (Tab. 52). Die unterschiedlich verwendeten Lösungsmittel, Diphenylether bzw. Toluol bei den 2,2'-Azopropanen und Ethylbenzol bei den 2,2'-Azobutanen haben keinen merklichen Einfluß auf die Daten (s. 4.2.2.).

Die Tab. 52 könnte noch durch die Daten für den Substituenten $X = H$ ergänzt werden. Aus den Messungen von BLACKHAM und EATOUGH³¹²⁾ in der Gasphase ergeben sich für das entsprechende 2,2'-Azopropan (293) bei 100 °C die Werte $k_1 = 1.02 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 40.8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 47.1 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 17.0 \text{ e.u.}$ und für 2,2'-Azobutan (294) bei 100 °C die Werte $k_1 = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 41.4 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 47.7 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = 17.0 \text{ e.u.}$ Obwohl bei Radikalbildungsreaktionen 1. Ordnung der Vergleich von in der Gasphase und in Lösung bestimmten Zerfallsdaten zulässig ist^{30,31,293b)}, ist die Einbeziehung der Zerfallsdaten von (293) und (294) in Tab. 52 aus mehreren Gründen problematisch. PERONA und Mitarbeiter²⁷⁸⁾ zweifelten die Ergebnisse

von BLACKHAM und EATOUGH³¹²⁾ an. Aus ihren Messungen lassen sich für (293) bei 100 °C die Zerfallswerte $k_1 = 4.1 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 41.4 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 46.7 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta S^\ddagger = 14.1 \text{ e.u.}$ errechnen. Sie untersuchten jedoch nicht den Zerfall von (294). Bei den hohen Zerfallstemperaturen (etwa 250 - 400 °C) dieser beiden Verbindungen ist ein induzierter Zerfall nicht auszuschließen³¹, 46,278). Weiterhin ist zu bedenken, daß durch die Extrapolation auf 100 °C große Fehler möglich sind.

Die unterschiedlichen Einflüsse der Substituenten auf die Zerfallsdaten der Azoalkane sollen nun einzeln diskutiert werden. Ein Vergleich mit den Zerfallsdaten entsprechender Perester und Kohlenwasserstoffe wird durchgeführt.

Der α -Phenyleffekt

Eine α -ständige Phenylgruppe kann ein Radikal durch mesomere Verteilung der Spindichte über das π -System stabilisieren. Dies erklärt die große Beschleunigung der Thermolyse der 2,2'-Azopropane und 2,2'-Azobutane beim Austausch von α -Methyl- gegen α -Phenylgruppen (Tab. 52, 53). Unter Berücksichtigung der multiplikativen Wirkung⁵⁸²⁾ der beiden Phenylgruppen ergeben sich die Beschleunigungsfaktoren 2010 für (287) und 1970 für (216) bei 100 °C. Hingegen bewirken α -Phenylgruppen bei der Perester-Thermolyse mit dem Faktor 25 bei 60 °C nur eine vergleichsweise kleine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit^{48,251}, 582) (Tab. 53). Dies wurde auf die trotz des späten Übergangs-

zustandes auf der Reaktionskoordinate nur wenig gedehnten C_{α} -CO-Bindung (s. 1.4.5.3.) zurückgeführt^{48,582)}, wodurch die Aktivierungsenergie weniger als bei der Azoalkan-Thermolyse durch die Benzylmesomerie gesenkt wird. Der verglichen mit den Azoalkanen (287) und (216) höhere α -Phenyl-Beschleunigungseffekt der entsprechenden Ethane (Tab. 53, Faktor $7 \cdot 10^4$ bei α -Methyl und $3 \cdot 10^4$ bei α -Ethyl pro Phenylgruppe bei 220°C) wurde durch die bei der Dissoziation der C-C-Bindung weiter fortgeschrittene Radikalbildung im aktivierten Komplex und die unterschiedliche Grundzustandsspannung der α -Alkyl- und α -Phenylethane erklärt^{79,310)}.

Tab. 53 Der Einfluß von α -Phenyl im Vergleich zu α -Methyl auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der Azoalkane $R-N=N-R$ bei 100°C , (aus Tab. 52), der Ethane $R-R$ bei 220°C ³¹⁰⁾ und Perester $R-CO_3-C(CH_3)_3$ bei 60°C ^{48,251,582)}

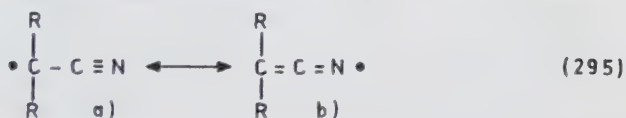
R	X	R-N=N-R		R-R		R-CO ₃ -C(CH ₃) ₃	
		k_1 (s ⁻¹) ^{a)}	k_{rel}	k_1 (s ⁻¹)	k_{rel}	k_1 (s ⁻¹)	k_{rel}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{X}-\text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$4.8 \cdot 10^{-9}$	=1.0	$9 \cdot 10^{-15}$	=1	$3.8 \cdot 10^{-5}$	=1
		$1.9 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^9$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	25
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{X}-\text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		$4.9 \cdot 10^{-9}$	=1.0	$1 \cdot 10^{-12}$	=1		
		$1.9 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^6$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^8$		

a) extrapolierte k_1 -Werte

Der α -Cyaneffekt

Die α -Cyangruppe hat einen ähnlichen radikalstabilisierenden Effekt (295) wie die α -Phenylgruppe, wie z. B. aus den Zerfallskonstanten von 2,2'-Azoalkanen und Ethanen (Tab. 54) und trans-Azocycloalkanen⁵⁸³⁾ hervorgeht. Für das 2,2'-Azopropan (40) und das 2,2'-Azobutan (228) ergeben sich Beschleunigungsfaktoren von 558 bzw. 460 pro Cyangruppe. Auch bei der Thermolyse cyclischer cis-Azoalkane ist die zerfallsbeschleunigende Wirkung von α -Cyan- oder α -Phenylresten von gleicher Größenordnung wie bei den trans-Azoalkanen⁶⁹⁾.

Die Cyangruppe zeichnet sich durch die stäbchenförmige Geometrie



und die verglichen mit der Methylgruppe geringere Raumerfüllung aus. Die Bedeutung der mesomeren Struktur (295b) ist aus der Bildung von Ketenimin-Zerfallsprodukten (s. 4.2.1.) ersichtlich.

Aufgrund des polaren Effektes der Cyan-Gruppe führt hingegen der Austausch einer Methyl- gegen eine Cyangruppe bei den Perestern zu einer Erniedrigung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten (Tab. 54).

Tab. 54 Der Einfluß von α -Cyan im Vergleich zu α -Methyl auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der Azoalkane R-N=N-R bei 100 °C (aus Tab.52), der Ethane R-R bei 220 °C³¹⁰⁾ und Perester R-CO₃-C(CH₃)₃ bei 60 °C^{253,302,582)}

R	X	R-N=N-R k_1 (s ⁻¹) ^{a)} k_{rel}	R-R k_1 (s ⁻¹) k_{rel}	R-CO ₃ -C(CH ₃) ₃ k_1 (s ⁻¹) k_{rel}
CH ₃ X - C CH ₃	CH ₃	4.8·10 ⁻⁹ =1.0		3.8·10 ⁻⁵ =1
CH ₃ X - C C ₂ H ₅	CN	1.5·10 ⁻³ 3.1·10 ⁵		2.0·10 ⁻⁶ 5.3·10 ⁻²
CH ₃ X - C C ₂ H ₅	CH ₃	4.9·10 ⁻⁹ =1.0	1.10 ⁻¹² =1	
CH ₃ X - C C ₆ H ₅	CN	1.0·10 ⁻³ 2.1·10 ⁵	8.8·10 ⁻⁹ 0.9·10 ⁴	
CH ₃ X - C C ₆ H ₅	CH ₃		5.10 ⁻⁵ =1	
CH ₃ X - C C ₆ H ₅	CN		4.5·10 ⁻² 0.9·10 ³	

a) extrapolierte k_1 -Werte

Der α -Methoxyeffekt

α -Methoxygruppen bewirken nur eine geringe Beschleunigung der Azoalkan- und Ethan-Thermolyse. So resultiert aus dem Ersatz einer Methyl- durch eine Methoxygruppe beim 2,2'-Azopropan (288) und beim 2,2'-Azobutan (237) nur eine Beschleunigung um einen Faktor 3.3 bzw. 3.6 pro Methoxygruppe (Tab. 52) und 2,3-Dimethoxy-2,3'-diphenylbutan (296, $X=\text{OCH}_3$) zerfällt nahezu mit gleicher Geschwindigkeit wie Dicumyl (296, $X=\text{CH}_3$)³¹⁰).

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} - \text{C} - /_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	(296)	X	$\tau_{1/2} = 1\text{h}$
		CH_3	235 °C
		CH_3O	250 °C

Hingegen zerfällt bei 60 °C der Perester (297, $X=\text{OCH}_3$)⁵⁸⁴ $1.6 \cdot 10^4$ mal schneller als der Perester (297, $X=\text{CH}_3$)⁵⁸⁵,

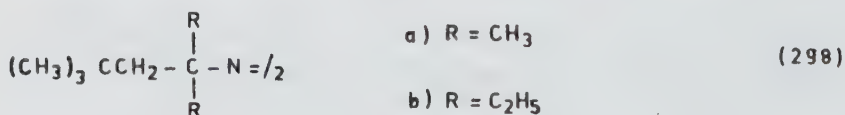
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} - \text{C} - \text{CO}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(297)	X	$k(\text{S}^{-1})$ a)	k_{rel}
		CH_3	$3.8 \cdot 10^{-5}$	=1
		CH_3O	$6.0 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^4$

a) extrapolierte Werte

was auf den polaren Effekt des Peresterzerfalls zurückgeführt wurde^{29,302,584}).

4.2.4. Der γ -Alkylsubstituenteneffekt

Bei der Untersuchung sterischer Einflüsse auf die Radikalbildung aus tert.-Azoalkanen wurde eine starke Beschleunigung der Zerfallsgeschwindigkeit durch Einführung von γ -Alkylgruppen festgestellt^{281,357,358)} (s. 1.4.5.3.). Da in einer Reihe symmetrisch substituierter Brückenkopfazoalkane eine Änderung des Mechanismus vom konzertierten synchronen zum zweistufigen oder extrem unsymmetrisch konzertierten Zerfall für wahrscheinlich gehalten wurde^{29,46)} (s. 1.4.5.3.), war es naheliegend auch für den γ -Alkyleffekt einen zweistufigen Zerfall zumindest in Erwägung zu ziehen. Als Entscheidungskriterium wurde der Viskositätstest in n-Alkanen (1.4.3.) gewählt, der auf den Zerfall des Azoalkans (298b) angewendet wurde. Bei 130.3 °C



wurden in den n-Alkanen mit C-Zahl 10, 12, 14 und 16 Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von $1.64 - 1.77 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ festgestellt. Dieser Befund spricht gegen einen zweistufigen Zerfall. Ein Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von (298a) und (298b) in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt den für trans-Azoalkane typischen geringen Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Thermolyse (Tab. 55). Allerdings muß eingeräumt werden, daß die Spanne der E_T^{30} -Werte⁵⁶⁵⁾ der verwend-

ten Lösungsmittel nicht sehr groß ist.

Tab. 55 Einfluß der Solvenspolarität auf den Zerfall δ -Alkyl-substituierter Azoalkane (298) bei 130.3 °C

	Solvens	$E_T^{30^{565}}$	$k_1 \times 10^4 (s^{-1})^a$	η
(298a)	Diphenylether	35.3	1.85	30)
	Ethylbenzol	< 35.3 ^{b)}	1.70	32)
	Toluol	33.9	1.66	34)
(298b)	Ethylbenzol	< 35.3 ^{b)}	4.11	32)
	n-Alkane ^{c)}	30.9 ^{d)}	1.64-1.77	e)

a) extrapolierte k_1 -Werte

b) Die Polarität von Ethylbenzol ist nur wenig kleiner als die von Diphenylether⁷⁰⁾

c) n-Alkane mit C-Zahlen 10, 12, 14 und 16

d) E_T^{30} -Wert für n-Hexan

e) diese Arbeit

4.3. Zerfall der 2,2'-unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane

4.3.1. Nachweis des radikalischen Zerfalls

Durch Analyse der Thermolyseprodukte wurde der radikalische Zerfall des 2-Cyan-(230) und des 2-Methyl-2'-phenyl-2,2'-azobutans (238) stellvertretend für die 2,2'-unsymmetrisch sub-

stituierten 2,2'-Azobutane bewiesen (Ta. 44, 45). Die gefundenen Produktmengen geben die unterschiedlichen Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für Disproportionierung (k_a) und Dimerisierung (k_c), (k_a/k_c), die bei den entsprechenden 2-substituierten 2-Propyl-Radikalen in Benzol gefunden wurden²⁰⁵⁾, gut wieder (Tab. 56).

Tab. 56 Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Disproportionierung (k_a) und Dimerisierung (k_c) bei 2-Propyl-Radikalen in Benzol²⁰⁵⁾, X= α -Substituent

x	$k_a \cdot 10^{-9}$ ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_c \cdot 10^{-9}$ ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_a/k_c	Lit.
C_6H_5	4	76	0.054	5)
CN	0.9	8.5	0.1	560a)
CH_3	6.0	1.3	4.6	179, 203)

Abgesehen von einem Produkt mit 0.03 mol/mol Ausbeute konnten alle Thermolyseprodukte von (230) identifiziert werden und entsprechen etwa 92 % der eingesetzten Substanzmenge. 2-Cyanbuten wurde ebenso wie bei der Produktanalyse des 2,2'-Dicyan-2,2'-azobutans (4.2.1.) nur in Spuren gefunden. Die primär entstehenden 2-Phenyl- und 2-Cyanbutyl-Radikale kombinieren bevorzugt miteinander (0.66 mol). Diese Reaktion läuft zum überwiegenden Teil innerhalb des Lösungsmittelkäfigs ab, wie aus den geringen

4.3.2. Der Zerfallsmechanismus

Für die 2,2'-disubstituierten 2,2'-Azobutane und die in der Literatur beschriebenen entsprechenden 2,2'-Azopropane wurde ein Vergleich der Aktivierungsparameter (Tab. 57 und 58) und der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten (Tab. 59 und 62) nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ durchgeführt. In die Tab. 57 und 58 wurden auch die Aktivierungsparameter von 1-Adamantyl- und Benzoylazoalkanen aufgenommen, die erst in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert werden.

Der Vergleich der $\Delta\Delta G_1^\ddagger$ - und $\Delta\Delta G_2^\ddagger$ -Werte der 2,2'-Azobutane (Tab. 57) zeigt, daß $\Delta\Delta G_1^\ddagger$ stets größer ist als $\Delta\Delta G_2^\ddagger$. ($\Delta\Delta G_1^\ddagger$ bezeichnet die Differenz der $\Delta G^\ddagger$ -Werte der stabileren der beiden symmetrischen Verbindungen und der entsprechenden unsymmetrischen Verbindung. $\Delta\Delta G_2^\ddagger$ bezeichnet die Differenz der $\Delta G^\ddagger$ -Werte der unsymmetrischen Verbindung und der instabileren der beiden symmetrischen Verbindungen). Weiterhin weichen die $\Delta\Delta G_1^\ddagger$ - und $\Delta\Delta G_2^\ddagger$ -Werte um so mehr voneinander ab, je stärker sich die 2,2'-Substituenten X und Y in ihrem α -Effekt (s. 4.2.3.) unterscheiden. Unerwartet große Unterschiede stellt man bei den Verbindungen mit den Substituentenpaaren X, Y = CH₃, CN (229) und X, Y = CH₃O, CN (241) fest, wobei $\Delta\Delta G_2^\ddagger$ für letztere Verbindung sogar negativ ist. Daß dies nicht auf Meßfehler zurückzuführen ist, zeigen die ähnlichen $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte der entsprechenden 2,2'-Azopropane (302) und (303) (Tab. 58).

Tab. 57 Vergleich der Aktivierungsparameter der Azoverbindungen

$X(C_2H_5)(CH_3)C \equiv N - C(CH_3)(C_2H_5)Y$ (a), $R-N=N-R$ (b) und $R-N=N-C(CH_3)(C_2H_5)X$ (c)
nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾

Azoverbindung	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	$\Delta G^\ddagger(100^\circ C)$ (kcal/mol)	$\Delta \Delta G_1^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta \Delta G_2^\ddagger$ (kcal/mol)	Lit.
(256) (a) $X=Y=CH_3$	42.1	16.0	36.2			69) a)
(237) (a) $X=Y=CH_3O$	39.8	14.8	34.3			
(228) (a) $X=Y=CN$	30.1	7.4	27.3			b)
(216) (a) $C=Y=C_6H_5$	28.8	10.4	24.9			
(301) (b) $R=C_6H_5CO$	32.7	5.2	30.7			35) c)
(45) (b) $R=1-Ad$ d)	60.6	31.4	48.9			314) c)
(229) (a) $X=CH_3, Y=CN$	35.6	19.8	28.2	8.0	1.1	
(241) (a) $X=CH_3O, Y=CN$	29.8	10.7	25.8	8.5	-1.5	
(230) (a) $X=C_6H_5, Y=CN$	29.5	11.0	25.4	1.9	0.5	
(239) (a) $X=CH_3, Y=CH_3O$	41.2	16.3	35.1	1.1	0.8	
(240) (a) $X=C_6H_5, Y=CH_3O$	31.8	12.7	27.1	7.2	2.2	
(238) (a) $X=C_6H_5, Y=CH_3$	37.5	24.1	28.5	7.7	3.6	
(226) (c) $R=C_6H_5CO, X=CN$	27.7	7.0	25.1	5.6	-2.2	
(227) (c) $R=1-Ad^d, X=CN$	36.4	15.7	30.6	18.3	3.3	

a) $\Delta H^\ddagger = 42.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 16.5$ e.u. in n-Hexadecan³¹⁴⁾ b) $\Delta H^\ddagger = 32.2$ kcal/mol,

$\Delta S^\ddagger = 13.7$ e.u.⁶⁹⁾, daraus ergibt sich $\Delta G^\ddagger(100^\circ C) = 27.1$ kcal/mol,

c) aus den in der Literatur angegebenen k, T-Wertepaaren berechnet d) 1-Ad=1-Adamantyl

Tab. 58 Vergleich der Aktivierungsparameter der Azoverbindungen $X(CH_3)_2C=N-N-C(CH_3)_2Y(a)$, $R-N=N-R$ (b) und $R-N=N-C(CH_3)_2X$ (c) nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾

	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	$\Delta G^\ddagger (100^\circ C)$ (kcal/mol)	$\Delta \Delta G_1^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta \Delta G_2^\ddagger$ (kcal/mol)	Lit.
(111) (a) $X=Y=CH_3$	42.2	16.1	36.2			279) a)
(288) (a) $X=Y=CH_3O$	41.0	17.6	34.4			30)
(40) (a) $X=Y=CN$	30.7	10.4	26.8			587) b)
(301) (b) $R=C_6H_5CO$	32.7	5.2	30.7			35) c)
(45) (b) $R=1-Ad^d$	60.6	31.4	48.9			314) c)
(302) (a) $X=CH_3, Y=CN$	33.9	14.2	28.5	7.7	1.7	24) c)
(303) (a) $X=CH_3O, Y=CN$	31.4	14.8	25.9	8.5	-0.9	45) c)
(304) (c) $R=C_6H_5CO, C=CN$	30.1	6.8	27.6	3.1	0.8	338) c)
(305) (c) $R=1-Ad^d, X=CN$	33.4	8.9	30.1	18.8	3.3	24) c)
(157) (c) $R=1-Ad^d, X=CH_3$	43.2	10.3	39.4	9.5	3.2	46) c)

a) $\Delta H^\ddagger=43.2$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger=17.7$ e.u. in n-Hexadecan³¹⁴⁾

b) $\Delta H^\ddagger=30.1$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger=7.9$ e.u.⁵⁸⁸⁾, daraus ergibt sich $\Delta G^\ddagger(100^\circ C)=27.2$ kcal/mol

c) aus den in der Literatur angegebenen k, T-Wertepaaren berechnet

d) 1-Ad= 1-Adamantyl

Tab. 59 Relative experimentelle Geschwindigkeiten der Thermolyse von 2,2'-Azobutanen (aus Tab. 38, 39) und berechnete Geschwindigkeiten nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ in Klammern bei 100 °C, 2,2'-Substituenten X und Y

X \ Y	CH ₃	CH ₃ O	CN	C ₆ H ₅
CH ₃	=1.00 ^{a)}	4.32	$4.80 \cdot 10^4$	$3.02 \cdot 10^4$
CH ₃ O	[3.60]	12.8	$1.25 \cdot 10^6$	$2.05 \cdot 10^5$
CN	[$4.03 \cdot 10^2$]	[$1.44 \cdot 10^3$]	$1.62 \cdot 10^{5b)}$	$2.05 \cdot 10^6$
C ₆ H ₅	[$1.97 \cdot 10^3$]	[$7.05 \cdot 10^3$]	[$7.93 \cdot 10^5$]	$3.88 \cdot 10^6$

a) $k_1 = 5.23 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ⁶⁹⁾; vgl. $k_1 = 2.79 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ³⁴⁴⁾

b) mit den Daten aus Lit. 69): $k_{\text{rel}} = 2.12 \cdot 10^5$

Tab. 60 Verhältnis der experimentellen und der nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ berechneten Geschwindigkeitskonstanten der 2,2'-Azobutane bei 100 °C (aus Tab. 59); 2,2'-Substituenten X und Y

X/Y	CH ₃ /CH ₃ O	CH ₃ /CN	CH ₃ /C ₆ H ₅	CH ₃ O/CN	CH ₃ O/C ₆ H ₅	CN/C ₆ H ₅
$k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$	1.2	120	15	870	29	2.6

Tab. 61 Extrapolationsfehler bei der Berechnung von $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ am Beispiel des 2-Cyan-2-methoxy-2,2'-azobutans (241); $X=\text{CH}_3\text{O}$, $Y=\text{CN}$

$T(^{\circ}\text{C})$	60	100	150
$k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$	2010	870	380

Tab. 62 Relative experimentelle (aus Tab. 52 und berechnete (in Klammern) Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 2,2'-Azopropanen und ihr Verhältnis bei 100°C ; 2,2'-Substituenten X und Y

$\begin{array}{c} \diagup \\ X \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ Y \end{array}$	CH_3	CH_3O	CN	X/Y	CH_3/CN	$\text{CH}_3\text{O}/\text{CN}$
CH_3	=1.00 ^{a)}	---	$3.03 \cdot 10^4$	$k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$	54	610
CH_3O	---	10.7	$1.11 \cdot 10^6$			
CN	$5.58 \cdot 10^2$	$1.83 \cdot 10^3$	$3.11 \cdot 10^5$			

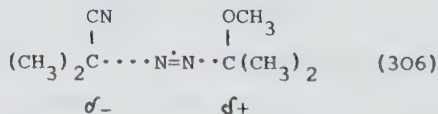
a) $k_1 = 4.80 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$

Der Einfluß der unterschiedlichen α -Substitution auf die Zerfallsgeschwindigkeiten der 2,2'-Azobutane kann auch bei einem Vergleich der gemessenen (k_{beob} , obere Dreiecksmatrix) mit den unter Annahme eines synchronen und konzertierten Zerfall berechneten (k_{ber} , untere Dreiecksmatrix zur Unterscheidung von den k_{beob} -Werten in Klammern gesetzt) k_1 -Werten erkannt werden

(Tab. 59). Anschaulicher sind die $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Verhältnisse, die in Tab. 60 aufgeführt sind. Diese $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Werte können aufgrund der Extrapolationsfehler oder der Temperaturabhängigkeit des $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Verhältnisses, wie in Tab. 61 an einem Beispiel gezeigt wird, nur größenordnungsmäßig miteinander verglichen werden. Auffallend sind bei einem solchen Vergleich wiederum die Verbindungen mit den Substituentenpaaren X, Y=CH₃, CN (229) und X, Y= CH₃O, CN (241), die bei der Vergleichstemperatur von 100 °C um einen Faktor von etwa 10² bzw. 10³ schneller zerfallen als berechnet. Etwas niedrigere Faktoren lassen sich für die entsprechend substituierten Verbindungen des 2,2'-Azopropan-Systems, (302) und (303), berechnen (Tab. 62). Sowohl das Azobutan (241) als auch das Azopropan (303) mit dem Substituentenpaar X, Y=CH₃O, CN zerfallen schneller als die entsprechenden symmetrischen Verbindungen. Setzt man voraus, daß zwischen der Größe des $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Wertes und dem Unterschied der beiden α -Substituenteneffekte in der jeweiligen Verbindung ein Zusammenhang besteht, so sollte man für die 2,2'-Azobutane mit den Substituentenpaaren X, Y=CH₃, C₆H₅ (238) und X, Y=CH₃O, C₆H₅ (240) zumindest ebenso große $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Werte finden, da der α -Effekt der C₆H₅-Gruppe bei symmetrisch substituierten Azoalkanen um einen Faktor von etwa 10 größer ist als der α -Effekt der CN-Gruppe (4.2.3.). Dies ist jedoch nicht der Fall. Die $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Werte sind < 50 (Tab. 60). Die Ergebnisse des RAMSPERGER-Kriteriums²⁰⁾ zusammengefaßt sprechen für eine unsymmetrische Dehnung der beiden C-N-Bin-

dungen beim Zerfall, deren Ausmaß mit dem α -Effekt der jeweiligen Substituenten zusammenhängt. Für die Verbindungen mit den α, α' -Substituenten CH_3 , CN und CH_3O , CN muß ein zusätzlicher Effekt diskutiert werden. Um welchen Effekt es sich handelt, kann anhand dieses Kriteriums allein nicht entschieden werden.

Die Produktanalyse des 2,2'-Dimethoxy-2,2'-azopropans (288)³⁰⁰⁾ ergab, daß das primäre 2-Methoxy-2-propyl-Radikal bei 160 °C teilweise in Aceton und Methyl-Radikal zerfällt (4.2.1.). MALAMENT⁴⁵⁾ fand, daß beim Zerfall des 2,2'-Azopropans (303; $\text{X}, \text{Y}=\text{CH}_3\text{O}, \text{CN}$) das Gasvolumen der theoretischen Stickstoffmenge entsprach und schloß einen induzierten Zerfall durch Methyl-Radikale aus. Der Zerfall in Ethylenglykol erfolgte jedoch etwa viermal schneller als in Dekalin (Tab. 63). MALAMENT⁴⁵⁾ schlug deshalb einen unsymmetrischen polarisierten Übergangszustand vor (306).



LIM und Mitarbeiter²⁴⁾ gaben hingegen an, daß das Solvens nur einen geringen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit des 2,2'-Azopropans (302; $\text{X}, \text{Y}=\text{CH}_3, \text{CN}$) hat. Die Tab. 64 zeigt, daß auch bei den unsymmetrischen 2,2'-Azobutanen (229; $\text{X}, \text{Y}=\text{CH}_3, \text{CN}$ und 230; $\text{X}, \text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{CN}$) die Zerfallsgeschwindigkeit durch

Tab. 63 Einfluß der Solvenspolarität auf die Zerfallskonstante des 2-Cyan-2'-methoxy-2,2'-azopropans (303)⁴⁵⁾

Solvens	$E_T^{30^{565})}$ (kcal/mol)	$k_1 \cdot 10^4 (s^{-1})^a)$ 70 °C
Dekalin	---	1.21 ^{g)}
N,N-Dimethylanilin	---	2.59
Dimethylformamid	43.8	3.52
Ethylenglykol	56.3	4.75

a) extrapolierte und korrigierte k_1 -Werte

Tab. 64 Einfluß der Solvenspolarität auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante der 2,2'-Azobutane (229) bei 92.35°C und (230) bei 63.4 °C, 2,2'-Substituenten X und Y

Solvens	$E_T^{30^{565})}$ (kcal/mol)	(229) X=CH ₃ , Y=CN $k_1 \cdot 10^5 (s^{-1})$	(230) X=C ₆ H ₅ , Y=CN ^{d)} $k_1 \cdot 10^4 (s^{-1})$
n-Octan	30.9 ^{b)}	6.97	1.08
Ethylbenzol	35.3 ^{c)}	8.52 ^{f)}	1.16 ^{f)}
HMPT ^{a)}	40.9	e)	1.66
Tetramethylharnstoff 41.0	---	---	1.71
Dimethylformamid	43.8	14.7	1.66

a) HMPT= Hexamethylphosphorsäuretriamid, b) Wert für n-Hexan

c) Wert für Diphenylether d) in Isoamylalkohol und Triethylenglykoldimethylether konnte nicht gemessen werden e) in HMPT konnte nicht gemessen werden f) extrapolierte k_1 -Werte

polare Solventien nur um einen Faktor von etwa 2 beschleunigt wird, was dem Ergebnis bei symmetrischen Azoalkanen entspricht (4,2,2.). Warum der Zerfall der 2,2'-Azobutane (229; X, Y=CH₃, CN) in Hexamethylphosphorsäuretriamid und (230; X, Y=C₆H₅, CN) in Isoamylalkohol und Triethylenglycoldimethylether UV-spektroskopisch nicht verfolgt werden konnte, wurde nicht weiter untersucht. Die rasche Verfärbung und Trübung der Reaktionslösung könnte durch Lösungsmittelprodukte oder in diesen Lösungsmitteln bevorzugte Polymerenbildung verursacht sein. Induzierter Zerfall in diesen Lösungsmitteln wäre denkbar. Der induzierte Zerfall der 2,2'-Azobutane in Ethylbenzol konnte anhand zweier Beispiele (230; X, Y=C₆H₅, CN und 241; CH₃O, CN) durch Zusatz von KOELSCH-Radikal zu den Thermolyselösungen in Ethylbenzol ausgeschlossen werden (3.2.).

¹H-CIDNP-Effekte wurden beim thermischen Zerfall der Azobutane (229; X, Y=CH₃, CN und 230: C₆H₅, CN) nicht beobachtet (3.6) und die Zerfallsgeschwindigkeit der Azobutane erwies sich als unabhängig von der Viskosität der n-Alkane (3.3). Beide Befunde sprechen gegen einen zweistufigen Zerfall dieser Verbindungen.

Die Messungen der Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit des 2,2'-Azobutans (238: X, Y=C₆H₅, CH₃) lieferten ein unerwartetes Ergebnis, das Aktivierungsvolumen war druckabhängig. Die Aktivierungsvolumina der bisher untersuchten Azoverbindungen, sowohl der unsymmetrischen als auch der symmetrischen, waren über mehrere tausend bar druckunabhängig (Tab. 5

und 6, s. auch 4.1.1.2. und 4.2.2.). Die kleinen und druckabhängigen Aktivierungsvolumina der tert.-Butylphenylperacetate, $\Delta V^\ddagger = 1 - 4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 1 - 6000 atm^{209,234-236)} (Tab. 5), wurden als Bestätigung des bereits früher²⁵⁶⁾ vorgeschlagenen polaren Übergangszustandes gewertet (1.4.4.). Daraus ebenfalls auf eine Ladungstrennung im Übergangszustand der Thermolyse des 2,2'-Azobutans (238: X, Y=C₆H₅, CH₃) oder der 2,2'-unsymmetrischen Azobutane allgemein zu schließen, wäre verfrüht. Zu beachten ist, daß im Gegensatz zu den tert.-Butylphenylperacetaten die Aktivierungsvolumina für die einzelnen Druckbereiche sehr groß sind. Der $\Delta V^\ddagger$ -Wert von 25.7 cm³/mol bei 1 - 250 atm übersteigt sogar die $\Delta V^\ddagger$ -Werte für das p-Nitrophenylazotriphenylmethan (81), die bei 1 - 3840 atm etwa 20 cm³/mol betragen (Tab. 5). Der $\Delta V^\ddagger$ -Wert von 8.0 cm³/mol bei 500 - 1000 atm ist immer noch größer als die bisher bestimmten $\Delta V^\ddagger$ -Werte symmetrischer Azoverbindungen, $\Delta V^\ddagger = 2.5-4.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Tab. 6). Weitere $\Delta V^\ddagger$ -Messungen sollten durchgeführt werden. Die 2,2'-Azobutane (241: X, Y=CH₃O, CN und 240: CH₃O, C₆H₅) kämen aufgrund ihrer niederen Zerfallstemperaturen (s. Tab. 39) hierfür in Frage.

Die in dieser Arbeit bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit des 2,2'-Diphenyl-2,2'-azobutans (216) erlaubt einen Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeiten zweier in jüngster Zeit untersuchter unsymmetrischer Azoverbindungen, (55) und (56)¹⁷⁶⁾, nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾ (Tab. 65), wobei der Einfluß der unterschiedlichen Medien, besonders im Falle von

Tab. 65 Vergleich der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten symmetrischer und unsymmetrischer Azoverbindungen nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾

R=iso-C ₃ H ₇ -, R'=C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)(CH ₃)C-, T= 122.5 °C			
	R-N=N-R (38)	R-N=N-R' (56)	R'-N=N-R' (216)
k ₁ (s ⁻¹)	7.20·10 ⁻¹¹	1.46·10 ⁻⁴	1.87·10 ⁻¹
k _{1ber} (s ⁻¹)	---	3.67·10 ⁻⁶	---
Medium	Gasphase	Cumol	Ethylbenzol
Lit.	278)	176)	diese Arbeit

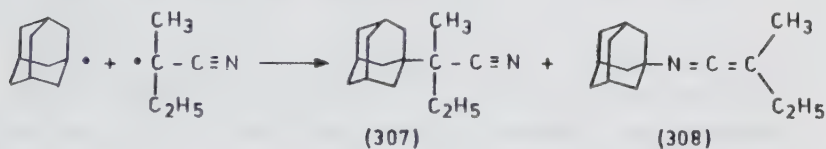
R=C ₆ H ₅ CH ₂ -, R'=C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)(CH ₃)C-, T= 103.7 °C			
	R-N=N-R (112)	R-N=N-R' (55)	R'-N=N-R' (216)
k ₁ (s ⁻¹)	1.65·10 ⁻⁶	1.18·10 ⁻⁴	2.87·10 ⁻²
k _{1ber} (s ⁻¹)	---	2.17·10 ⁻⁴	---
Solvens	Diphenylether	Cumol	Ethylbenzol
Lit.	30)	176)	diese Arbeit

(56), vernachlässigt wird. Bei (55) stimmt die berechnete und die gemessene Zerfallsgeschwindigkeitskonstante sehr gut überein. Dies spricht für einen konzertierten einstufigen Zerfall in zwei durch Benzylmesomerie stabilisierte Radikale und Stickstoff. (56) zerfällt um einen Faktor von 40 schneller als berechnet. Eine unsymmetrische Dehnung der beiden C-N-Bindungen im Übergangszustand ist daher anzunehmen. Eindeutige Hinweise auf einen zweistufigen Mechanismus konnten KOPECKY und Mitarbeiter¹⁷⁶⁾ beim Zerfall von optisch aktivem (56) nicht finden (s. 1.4.2.).

4.4. Der Zerfall des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans

4.4.1. Nachweis des radikalischen Zerfalls

Die durch homolytische Spaltung des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans (227) entstehenden 1-Adamantyl-Radikale abstrahierten entweder Wasserstoff-Atome vom Solvens Ethylbenzol (0.51 mol/mol) oder koppeln mit den 2-Cyanbutyl-Radiakalen zu Dimeren. Letztere wurden in zwei isomeren Formen (0.11 bzw. 0.12 mol/mol) gebildet, wofür das 2-(1-Adamantyl)-2-cyanbutan (307) und das Ketenimin (308) in Frage kommen.



2-Cyanbutyl-Radikale können vermutlich neben den bereits erwähnten (4.2.1., 4.3.1.) Dimerisierungs-(0.12 mol/mol) und Disproportionierungs-Produkten (0.09 und 0.05 mol/mol) noch mit dem Solvens Produkte bilden. Anhaltspunkte hierfür sind drei Produkte mit entsprechenden Molekulargewicht und das nur in Spuren gefundene 2,3-Diphenylbutan, das Dimere zweier 1-Phenylethyl-Radikale.

4.4.2. Der Zerfallsmechanismus

PROCHAZKA und Mitarbeiter²⁴⁾ folgerten aus dem Vergleich der Aktivierungsparameter (s. Tab. 58) und der Zerfallsgeschwin-

digkeitskonstanten (Tab. 66) nach dem RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾, daß im Übergangszustand des Zerfalls von 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanpropan (305) die N-2-Cyanpropyl-Bindung wesentlich stärker gedehnt ist als die N-1-Adamantyl-Bindung. Der Zerfall über ein 1-Adamantyldiazenyl-Radikal wurde nicht ausgeschlossen. Aus den Zerfallsdaten des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans (227, Tab. 37) lassen sich $\Delta\Delta G^\ddagger$ - (Tab. 57) und $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Werte (Tab. 66) ermitteln, die mit den entsprechenden Werten von (305) gut übereinstimmen. Das gleiche gilt für die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte des 2-(1-Adamantylazo)-2-methylpropans (157, Tab. 58)^{46,502)}, besonders wenn man die verglichen mit der α -Methylgruppe zerfallsbeschleunigende Wirkung der α -Cyangruppe (s. 4.2.3.) berücksichtigt. Drei Punkte sind jedoch bei der Anwendung des RAMSPERGER-Kriteriums²⁰⁾ auf den Zerfall von 1-Adamantylazoalkanen zu beachten:

- 1) Die diesen Rechnungen zugrundeliegenden Aktivierungsparameter des 1,1'-Azoadamantans (45)³¹⁴⁾, $\Delta H^\ddagger = 60.6$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 31.4$ e.u., sind verglichen mit denjenigen anderer symmetrischer Brückenkopfazoverbindungen⁴⁶⁾ ungewöhnlich hoch. ENGEL und Mitarbeiter⁷⁰⁾ schätzten als realistischere Werte $\Delta H^\ddagger = 48.4$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 10$ e.u.. Die Fehler in $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ kompensieren sich jedoch teilweise⁵⁸⁹⁾ in Bezug auf die Berechnung von $\Delta G^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger = 48.9$ kcal/mol, so daß sich die auf 300 °C extrapolierte Zerfallsgeschwindigkeitskonstante, $k_1 = 6.64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, nur wenig von dem von OBERLINNER^{46,502)} gemessenen Wert, $k_1 = 6.16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, unterscheidet.

Tab. 66 Vergleich der relativen experimentellen (aus Tab.37) und berechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans (227), $R = 1\text{-Ad-}$, $R' = (\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{C-}$

	100 °C $k_{\text{rel}} (\text{s}^{-1})$	300 °C $k_{\text{rel}} (\text{s}^{-1})$
$R\text{-N=N-R}$	=1.00	=1.00 a)
$R'\text{-N=N-R'}$	$4.57 \cdot 10^{12}$	$2.57 \cdot 10^6$
$R\text{-N=N-R'}$	$5.56 \cdot 10^{10}$	$6.22 \cdot 10^5$
$k_{\text{ber}} (\text{s}^{-1})$	$2.14 \cdot 10^6$	$1.60 \cdot 10^3$
$k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$	$2.60 \cdot 10^4$	$3.87 \cdot 10^2$

a) mit $k_{300^\circ\text{C}} = 6.16 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})^{46,502}$ ergibt sich $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}} = 4.02 \cdot 10^2$

Tab. 67 Vergleich der relativen experimentellen (aus Tab. 58) und berechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanpropans (305)²⁴⁾, $R=1\text{-Ad-}$, $R'=(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C-}$

	100 °C $k_{\text{rel}} (\text{s}^{-1})$	300 °C $k_{\text{rel}} (\text{s}^{-1})$
$R\text{-N=N-R}$	=1.00	=1.00 a)
$R'\text{-N=N-R'}$	$8.58 \cdot 10^{12}$	$6.55 \cdot 10^6$
$R\text{-N=N-R'}$	$9.97 \cdot 10^{10}$	$2.75 \cdot 10^5$
$k_{\text{ber}} (\text{s}^{-1})$	$2.93 \cdot 10^6$	$2.56 \cdot 10^3$
$k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$	$3.41 \cdot 10^4$	$1.08 \cdot 10^2$

a) mit $k_{300^\circ\text{C}} = 6.16 \cdot 10^{-4} (\text{s}^{-1})^{46,502}$ ergibt sich $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}} = 1.12 \cdot 10^2$

- 2) Die in Tab. 66 und 67 berechneten $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Werte bei zwei Temperaturen, 100 und 300 °C, die den Meßbereichen der beiden symmetrischen Azoalkane entsprechen, zeigen, daß durch die erforderlichen extremen Extrapolationen bedingt, große Fehler auftreten. Bei Berücksichtigung dieser Fehler sind die Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten noch immer groß genug, um eine synchrone, konzertierte Spaltung der C-N-Bindungen der unsymmetrischen 1-Adamantylazoalkane auszuschließen.
- 3) Die vorangehend geführte Diskussion der Zerfallskonstanten anhand des RAMSPERGER-Kriteriums²⁰⁾ beruht auf der Annahme, daß beide symmetrischen Azoalkane einstufig zerfallen. Neuere Untersuchungen der Brückenkopfreaktivität bei Thermolyse- und Solvolysereaktionen^{29,46)} legten jedoch für das 1,1'-Azo-adamantan (45) den zweistufigen Zerfall nahe. Die $k_{\text{beob}}/k_{\text{ber}}$ -Werte der Tab. 66 und 67 wären demnach mit einem statistischen Faktor von 2 zu multiplizieren.

Bei der Thermolyse des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans (227) in n-Alkanen bei 107 °C wurde keine Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels festgestellt (3.3.) und bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung des thermischen Zerfalls in Diphenylether/Octamethylcyclotrisiloxan bei 140 °C wurden keine Signale beobachtet, die auf einen zweistufigen Zerfall zurückzuführen wären (3.6.). Aufgrund dieser beiden Untersuchungen kann angenommen werden, daß

der Zerfall des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans (227) entweder nicht über 1-Adamantyl diazenyl-Radikale erfolgt oder, daß diese Radikale zu kurzlebig sind, um mit diesen Methoden nachgewiesen werden zu können.

4.5. Der Zerfall des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans

4.5.1. Nachweis des radikalischen Zerfalls

Auf eine Produktanalyse wurde verzichtet, da der homolytische Zerfall des 2-Benzoylazo-2-cyanpropans (304) von LYNCH und Mitarbeiter³³⁸⁾ sowohl bei der Photolyse als auch bei der Thermolyse durch gaschromatographische Bestimmung der Zerfallsprodukte nachgewiesen wurde. In Abb. 44 ist das Schema des thermischen Zerfalls in wasserhaltigem Toluol angegeben. In den Produkten wurden 77 % der beim Zerfall entstehenden Benzoylradikale und 81 % der 2-Cyanpropyl-Radikale wiedergefunden. Die Hauptreaktion ist die Kombination des Benzoylradikals mit dem 2-Cyanpropyl-Radikal zum N-Benzoylketenimin, das mit Wasser zum N-Benzoylisobutyramid (70 %) umgesetzt wird. Der Käfigeffekt wurde zu ca. 53 % bestimmt.

4.5.2. Der Zerfallsmechanismus

Zur Entscheidung der Frage, ob das 2-Benzoylazo-2-cyanbutan (226) thermisch einstufig oder zweistufig zerfällt, wurde das RAMSPERGER-Kriterium²⁰⁾, der Viskositätstest (1.4.3.) und die

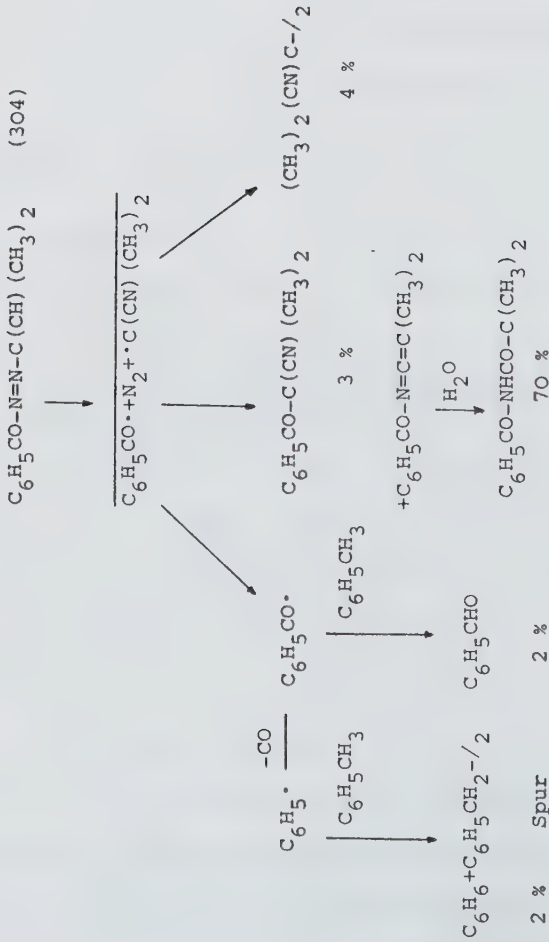


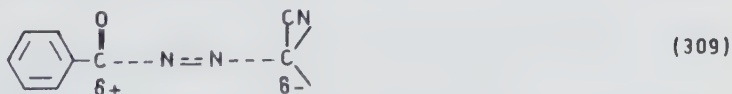
Abb. 44 Zerfallsschema des 2-Benzoylazo-2-cyanpropans (304) in wasserhaltigem Toluol bei 90 °C³³⁸⁾

NMR-spektroskopische Verfolgung des Zerfalls (1.4.1.) herangezogen. Der Zerfall von (226) erfolgt in Ethylbenzol im Temperaturbereich 68 - 97 °C nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Bei den hierbei verwendeten Konzentrationen der Kinetiklösungen, $2.58 \cdot 10^{-2}$ mol/l Azoverbindung, sollte den Messungen von LYNCH und Mitarbeiter³³⁸⁾ entsprechend (Tab. 68), kein induzierter Zerfall auftreten. Diese Autoren schlossen auch einen

Tab. 68 Einfluß der Konzentration der Reaktionslösung auf die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des 2-Benzoylazo-2-cyanpropans (304) in Toluol bei 73.2 °C³³⁸⁾

Konz. $\cdot 10^2$ (mol/l)	$k_1 \cdot 10^5$ (s ⁻¹)
2.25	2.28 $\pm$ 0.10
22.45	2.34 $\pm$ 0.16

polaren Übergangszustand der Benzoylradikal-Bildung (309), der früher postuliert wurde⁵⁹⁰⁾, aus.



In den Tab. 57 und 58 wurden die Aktivierungsparameter und in den Tab. 69 und 70 die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans (226) und des 2-cyanpropans (304) mit den entsprechenden Daten der jeweiligen symmetrischen Azoverbindungen verglichen. Es ist fraglich, ob ein solcher Ver-

gleich sinnvoll ist, da zahlreiche Hinweise auf den induzierten Zerfall und in protischen Lösungsmitteln auf den heterolytischen Zerfall von Dibenzoylazoverbindungen bestehen^{35,57,361}. LEFFLER und BOND³⁵ fanden, daß die Dibenzoylazoverbindung (301) in Benzol bei 100 und 92 °C bis zu 80 % Umsetzung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zerfällt. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Messungen wurden für das RAMSPERGER-Kriterium²⁰ verwendet. Das 2-Benzoylazo-2-cyanbutan (226) zerfällt schneller als die beiden symmetrischen Azoverbindungen (Tab. 69) und $\Delta\Delta G_2^\ddagger < 0$ (Tab. 57), während das 2-Benzoylazo-2-cyanpropan (304) mit einer Geschwindigkeit zerfällt, die zwischen denen der beiden entsprechenden symmetrischen Azoverbindungen liegt (Tab. 70) und $\Delta\Delta G_2^\ddagger > 0$ (Tab. 58). Dieser Unterschied ist sicherlich auf Meßfehler zurückzuführen. Der Vergleich der Zerfallskonstanten von 2,2'-disubstituierten Azopropanen und Azobutanen (Tab. 52) und von 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanpropan (305) und -2-cyan-butan (227) (4.4.2.) zeigte, daß der 2-Propyl- und der 2-Butylrest einen ähnlichen Einfluß auf den Zerfall von Azoverbindungen haben.

Die kinetischen Messungen des Zerfalls von 2-Benzoylazo-2-cyanbutan (226) in n-Alkanen ergaben, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels nicht beeinflusst wird. Diese Messungen mußten unter Zusatz des Wasserstoff-Donors n-Octanthiol durchgeführt werden, was auf Reaktionen der beim Zerfall primär entstehenden Radikale mit der Azoverbindung schließen läßt. Dem Zerfall von Dibenzoylazoverbindungen

Tab. 69 Vergleich der relativen experimentellen (aus Tab.37) und berechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des 2-Benzoylazo-2-cyanbutans (226) bei 100 °C;
 $R=C_6H_5CO-$, $R'=(C_2H_5)(CH_3)(NC)C-$

	$k_{rel} (s^{-1})$	$k_{ber} = 10.1 s^{-1}$
$R-N=N-R$	=1.00	$k_{beob}/k_{ber} = 201$
$R'-N=N-R'$	$1.01 \cdot 10^2$	
$R-N=N-R'$	$2.03 \cdot 10^3$	

Tab. 70 Vergleich der relativen experimentellen (aus Tab. 58) und berechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des 2-Benzoylazo-2-cyanpropans (304), bei 100 °C;
 $R=C_6H_5CO-$, $R'=(CH_3)_2(CN)C-$

	$k_{rel} (s^{-1})$	$k_{ber} = 13.8 s^{-1}$
$R-N=N-R$	=1.00	$k_{beob}/k_{ber} = 5.15$
$R'-N=N-R'$	190	
$R-N=N-R'$	71.1	

entsprechend^{35,57,361)} könnte hierfür das Benzoylradikal in Frage kommen. Die ^1H -CIDNP-Spektren zeigten keine Signale, die auf ein Benzoyldiazanyl-Radikal schließen ließen (3.6.). Der zweistufige Zerfall kann aufgrund der Entscheidungskriterien ausgeschlossen werden.

5. Zusammenfassung

- 1) Mehrere in der Literatur beschriebene Verfahren zur Darstellung von Mono-tert.-alkylhydrazinen und einer Reihe bisher unbekannter 2,2'-unsymmetrisch substituierter 2,2'-Azobutane wurden erprobt. 2,2'-symmetrisch substituierte 2,2'-Azobutane und Phenylazoalkane wurden entsprechend den Literaturvorschriften und bisher unbekannte 1-Adamantyl- und Benzoylazoalkane in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert.
- 2) Die Aktivierungsparameter der Thermolyse aller dargestellten Azoverbindungen wurden in Ethylbenzol bestimmt.
- 3) Zur Sicherung des Zerfallsweges wurden Radikalabfangversuche und teilweise quantitative und teilweise halbquantitative Produktanalysen durchgeführt.
- 4) Zur Entscheidung des Zerfallsmechanismus wurden die Kriterien Viskositäts- und Druckabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit, chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation und das RAMSPERGER-Kriterium herangezogen. Der Einfluß der Solvenspolarität auf den Zerfall wurde diskutiert.
- 5) Danach zerfallen die bearbeiteten 2,2'-symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane bei der Thermolyse synchron und konzertiert. Der Zerfall der 2,2'-unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane und des 2-(1-Adamantylazo)- und 2-Benzoylazo-2-cyanbutans erfolgt synchron, aber nicht vollkonzertiert.

- 6) Beim Zerfall einiger 2,2'-unsymmetrisch substituierter 2,2'-Azobutane tritt ein polarer Effekt auf. Bei 2-Methyl-2'-phenyl-2,2'-azobutan wurde eine bisher bei Azoverbindungen nicht gefundene Druckabhängigkeit des Aktivierungsvolumens festgestellt.
- 7) Phenylazo-2-methylpropandinitril und 2-Phenylazo-2-cyanbutan zerfallen zweistufig über Phenyldiazenyl-Radikale. Phenylazo-2-methylpropandinitril zerfällt in polaren und schlechten Wasserstoffdonor-Solventien induziert.

B. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Zur Bestimmung der physikalischen Daten wurden folgende Geräte benutzt:

IR-Spektren:

IR 5A	IR-Spektrophotometer, Fa. BECKMANN
421	IR-Spektrophotometer, Fa. BECKMANN

UV-Spektren:

PMQ III	UV-Spektrophotometer, Fa. ZEISS
DMR 21	UV-Spektrophotometer, Fa. ZEISS

¹H-NMR-Spektren: interner Standard TMS^{a)}

T 60	NMR-Spektrometer, Fa. VARIAN
EM 390	NMR-Spektrometer, Fa. VARIAN
HA 100	NMR-Spektrometer, Fa. VARIAN

MS-Spektren: interner Standard PFK

SM 1B	Massenspektrometer, Fa. VARIAN
-------	--------------------------------

Gaschromatogramme:

F 20 B	Fraktometer, (FID) Fa. PERKIN-ELMER
6300	Autolab Integrator, Fa. PERKIN-ELMER
SE 30	Trennsäulen aus Stahl, Silikone auf Kieselgel

Brechungsindices:

ABBE-Refraktometer, Fa. ZEISS

a) Bei den ¹H-NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: d = Dublett; dd = Dublett vom Dublett; dq = Dublett vom Quadruplett; dt = Dublett vom Triplet; m = Multiplett; q = Quadruplett; s = Singulett; t = Triplet.

Schmelzpunkte: nicht korrigiert

Schmelzpunktapparatur, Fa. BÜCHI (nach Dr. TOTTOLI)

Schmelzpunktblock, Fa. BÜCHI

Thermostat:

NB 15/12 Fa. LAUDA

Aktivierungsdaten:

HP 65 Programmierbarer Rechner, Fa. HEWLETT-PACKARD

Die SI-Maßeinheiten sind in der Bundesrepublik Deutschland und in West-Berlin durch das zum 02. 07. 1970 in Kraft gesetzte und nach Ablauf aller Übergangsfristen vom 01. 01. 1978 an allgemein verbindliche "Gesetz über Einheit in Meßwesen" für den amtlichen und geschäftlichen Verkehr eingeführt worden. Da die SI-Einheiten im Bereich der Chemie noch nicht allgemein verwendet werden, wurde in dieser Arbeit auf deren Gebrauch verzichtet. Das bedeutet, daß Liter (l) und nicht $10^{-3} \cdot m^3$, Mol pro Liter ($mol \cdot l^{-1}$) und nicht $10^3 \cdot mol \cdot m^{-3}$, Grad Celsius ($^{\circ}C$) und nicht K, Kalorie bzw. Kilo-Kalorie (cal bzw. kcal) und nicht J bzw. kJ verwendet werden. Statt der neuen Druckeinheit Pascal (Pa)⁶¹⁹⁾ wurden die früher benutzten Einheiten bar, atm und Torr weiter verwendet.⁶²⁰⁾

1. DARSTELLUNG DER AZOVERBINDUNGEN

1.1. Darstellung der Alkohole1.1.1. 2-Phenyl-2-butanol³⁸⁶⁾

Zu einer Magnesiummethylbromid-Lösung aus 1.5 mol (36.5 g) Magnesium, 1.5 mol (163.5 g) Ethylbromid und 200 ml absol. Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung 1 mol (120 g) Acetophenon getropft. Im Anschluß an die Nachreaktion (12 h Erhitzen unter Rückfluß) wurde mit 50 %-iger Ammoniumchlorid-Lösung in Eiswasser hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet.⁵⁹²⁾

Ausbeute: 122.0 g (81 %) Lit.³⁸⁷⁾ 93 %.

Sdp. 104 °C/12 Torr Lit.³⁸⁷⁾ 104 °C/12 Torr.

IR (Film): 3400 (OH), 1168 cm⁻¹ (CO).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 160 °C, 7.7 min.

NMR (CCl₄): τ = 2.50 - 3.00 (m, C₆H₅), 7.32 (s, OH), 8.28

(q, CH₂), 8.60 (s, CH₃), 9.30 (t, CH₃).

1.1.2. 1-Adamantanol⁵⁰⁴⁾1.1.2.1. 1-Adamantylbromid⁵⁰³⁾

Zu 0.3 mol (40.0 g) Adamantan wurden 100 ml Brom getropft. Unter Rühren wurde 5 h erhitzt, wobei die Temperatur auf 110 °C (Ölbad) gesteigert wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit 300 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, in 1 l Wasser gegossen und überschüssiges Brom unter Rühren und Eiskühlung durch Zugabe von Natriumhydrogensulfit entfernt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit je 100 ml Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Einengen wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert und bei 85 - 95 °C/16 Torr sublimiert.

Ausbeute: 59.6 g (94 %) Lit. 503) 85 %.

Schmp. 118 °C Lit. 503) 118 °C.

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 180 °C, 12.5 min.

1.1.2.2. 1-Adamantanol 504)

Eine Mischung von 180 mmol (38.8 g) 1-Adamantylbromid, 60 ml 0.6 N Salzsäure und 50 ml Dimethylformamid wurde unter Rühren 30 min erhitzt (Ölbad 120 °C). Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml Wasser versetzt, der anfallende Niederschlag abgenutscht und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. über P_2O_5 wurde sublimiert.

Ausbeute: 26.2 g (96 %) Lit. 504) 95 %.

Schmp. 281 - 285 °C Lit. 504) 283 - 285 °C.

IR (KBr): 3280 cm^{-1} (OH, breit)

NMR (CDCl_3): $\tau = 7.67 - 8.05$ (breites Signal, 3H), 8.18 - 8.51 (m, 13H)

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 180 °C, 8.2 min.

1.2. Darstellung der Acet- und Formamide

1.2.1. Tert.-Pentylformamid⁵⁰⁾

In einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit einem Gummiballon verschlossen war, wurde eine Lösung von 2 mol (176 g) tert.-Pentanol in 1.8 l Di-n-butylether mit 5 mol (245 g) Natriumcyanid und anschließend so mit 600 ml konz. Schwefelsäure versetzt, daß die Reaktionstemperatur nicht über 40 °C stieg. Nach Stehenlassen über Nacht wurde auf Natriumcarbonat / Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 198.6 g (86 %).

Sdp. 104 °C/15 Torr.

Analyse: $C_6H_{13}NO$ (115.2) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16

Gef. C 62.43 H 11.17 N 12.42

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 140 °C, 8.0 min.

1.2.2. N-tert.-Pentylacetamid

0.82 mol (72.4 g) tert.-Pentanol wurden in 500 ml Acetonitril gelöst. 250 ml konz. Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung zutropft. Nach 12 h Nachreaktion wurde entsprechend (1.2.1.) aufgearbeitet. Der kristalline Rückstand wurde aus Petrol-ether (30 - 50 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 68.4 g (64 %) Lit.^{383a)} 70 % aus 2-Methyl-2-buten
 Schmp. 78 - 80 °C Lit.^{383a)} 78 - 79 °C
 IR (Film): 3130 (NH), 1610 cm^{-1} (CO)
 GC: SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C, 11.5 min.

1.2.3. 2-Phenyl-2-butylformamid

1.5 mol (223.2 g) 2-Phenyl-2-butanol (1.1.1.) und 3.7 mol
 (241 g) Kaliumcyanid wurden in 1.6 l Di-n-butylether mit 450
 ml konz. Schwefelsäure zu 212.6 g (81 %) Formamid umgesetzt.

Lit. 179 keine Angabe, Cumylformamid 63 %⁵⁰⁾
 Sdp. 170 - 171 °C/12 Torr Schmp. 40 - 42 °C.
 IR (Film): 3290 (breit), 3085 (NH), 1683 (Amid I), 1520
 (Amid II), 1304 cm^{-1} (Amid III).

NMR (CDCl_3): τ = 1.68 - 2.00 (m, CHO), 2.43 - 2.91 (m, C_6H_5),
 7.22 (d, NH) 8.10 (q, CH_2), 8.31, 8.36 (CH_3), 9.19 (t, CH_3)

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 3.9 min.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90
 Gef. C 74.46 H 8.43 N 8.08

1.2.4. 1-Adamantylacetamid³⁸⁸⁾

0.2 mol (40.0 g) 1-Adamantylbromid (1.1.2.1.) wurden in 300 ml
 Acetonitril gelöst. 60 ml konz. Schwefelsäure wurden so zuge-
 tropft, daß die Reaktionstemperatur 30 °C nicht überstieg. Nach
 12 h Nachreaktion wurde in 1 l Eiswasser gegossen, der Nieder-
 schlag abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Neu-
 tralisation des Filtrats ließ sich weiteres Produkt gewinnen.

Ausbeute: 35.1 g (98 %) Lit. 388) 90 %.

Schmp. 147 °C Lit. 388) 149 °C.

IR (KBr): 3272, 3071 (NH), 1635 (Amid I), 1558 (Amid II), 1302 (Amid III), 1092 und 995 cm^{-1} (Adamantyl-CH-Gerüstschwingungen 593).

NMR (CCl_4): τ = 7.91 (s, NH, breit) teils verdeckt von 8.00 (scheinbares s, α - und β -H), 8.18 (s, CH_3), 8.21 - 8.39 (m, δ -H).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 9.0 min.

1.3. Darstellung der Amine bzw. Aminhydrochloride

1.3.1. Tert.-Pentylamin

1.3.1.1. aus tert.-Pentylformamid 50)

1.7 mol (198.6 g) tert.-Pentylformamid (1.2.1.) wurden mit 4 mol (224 g) Kaliumhydroxid in 2.1 l Ethylenglykol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 2 l Wasser verdünnt und dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand über eine 50 cm Silbermantel-Füllkörperkolonne fraktioniert.

Ausbeute: 80.9 g (54 %) (47 % bez. auf tert.-Pentanol), Lit. 594) 60 % (bez. auf tert.-Pentanol ohne Isolierung des Formamids, saure Hydrolyse)

Sdp. 77 - 79 °C Lit. 595) 78 - 79 °C

n_D^{25} = 1.3970 Lit. 595) n_D^{25} = 1.3950, 596) n_D^{20} = 1.3990.

IR (Film): 3380, 3320 (NH), 1605 cm^{-1} (NH).

NMR (CDCl_3): $\tau = 8.40 - 8.80$ (q, CH_2) 8.63 (s, NH_2 , breit), 8.93 (s, 2CH_3), 9.12 (t, CH_3).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C, 1.8 min.

Durch Abdestillieren des Amins aus der Reaktionsmischung, Trocknen über Kaliumcarbonat und Redestillieren konnte die Ausbeute auf 80 % gesteigert werden.

1.3.1.2. aus N-tert.-Pentylacetamid^{383a)}

0.53 mol (67.9 g) N-tert.-Pentylacetamid (1.2.2.) wurden mit 1.8 mol (101 g) Kaliumhydroxid in 1 l Ethylenglykol 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend (1.3.1.1.).

Ausbeute: 10.5 g (23 %) Lit.^{383a)} 27 %.

1.3.1.3. aus N-tert.-Pentylharnstoff³⁸⁹⁾

0.75 mol (97.8 g) N-tert.-Pentylharnstoff (1.7.1.1a) in 1 l Ethylenglykol wurden mit 2.5 mol (150 g) Natriumhydroxid in 200 ml Wasser 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde direkt aus der Reaktionsmischung destilliert, über Natriumhydroxid getrocknet und redestilliert.

Ausbeute: 54.0 g (83 %) Lit.³⁹⁰⁾ 83 %.

Sdp. 75 - 77 °C Lit.³⁹⁰⁾ 74 - 79 °C.

1.3.2. 2-Phenyl-2-butylamin

1.2 mol (212.6 g) 2-Phenyl-2-butylformamid (1.2.3.) wurden mit 3 mol (168 g) Kaliumhydroxid in 1.6 l Ethylenglykol in beschriebener Weise (1.3.1.1.) umgesetzt.

Ausbeute: 154.3 g (86 %) Lit. 476) 33 % aus dem N-Acetyl-Derivat, 179) -, 50) 36 % Cumylamin

Sdp. 90-93 °C/12 Torr Lit. 476) 90 °C/10 Torr.

$n_D^{20} = 1.5052$ Lit. 406) (+) $n_D^{25} = 1.5124$, (-) 1.5148

IR (Film): 3280 mit Schulter bei 3355 cm^{-1} (NH).

NMR (CDCl_3): $\tau = 2.37 - 2.85$ (m, C_6H_5), 8.12 (s, NH_2), 8.23 (q, CH_2), 8.55 (s, CH_3), 9.26 (t, CH_3)

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 3.7 min.

1.3.3. 1-Adamantylamin-hydrochlorid³⁸⁸⁾

0.49 mol (94.9 g) 1-Adamantylacetamid (1.2.4.) wurden mit 7.5 mol (300 g) gepulvertem Natriumhydroxid in 2.7 l Diethylen glykol 11 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei sublimierte eine geringe Menge 1-Adamantylamin (identifiziert durch Vergleich mit authentischem 1-Adamantylamin^{536a)}) in den Rückflußkühler:

Schmp. 190 - 200 °C Lit. 388) 160 - 190 °C.

IR (KBr): 3325, 3190 (NH), 1584 (NH); 1092, 995 cm^{-1} (Adamantyl-CH-Gerüstschwingungen^{593,597)}).

NMR (CDCl_3): $\tau = 7.70 - 8.18$ (NH_2 , breites Signal), 8.25 - 8.50 (Adamantan-Protonen).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 4.6 min.

Nach dem Erkalten wurde mit 2 l Wasser verdünnt, viermal mit insgesamt 1.6 l Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 1 l eingeeengt. Mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff wurde eingeleitet und der Niederschlag abgenutscht. Durch erneutes Einleiten von Chlorwasserstoff konnte weiteres Produkt erhalten werden.

Bei zu langem Einleiten von Chlorwasserstoff ölte der Niederschlag aus.

Ausbeute: 84.4 g (92 %) Lit. 388) 93.5 %.

Schmp. $>340^{\circ}\text{C}$ Lit. 388) 360°C .

1.4. Darstellung der N-Nitroso-N-alkylglycine

1.4.1. N-Nitroso-N-tert.-pentylglycin 24)

0.5 mol (43.5 g) tert.-Pentylamin (1.3.1.) in 50 ml Wasser wurden unter Rühren nacheinander mit 0.5 mol (13.5 g) Blausäure und 40 g 40 %-ige wäßrige Formaldehyd-Lösung (0.5 mol Formaldehyd) versetzt. Nach 2 h Nachreaktion bei Raumtemperatur wurden 80 ml 50 %-ige Kaliumhydroxid-Lösung zugetropft. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung von Ammoniak wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und das Wasser abdestilliert. Dabei konnten 18.7 g (43 %) tert.-Pentylamin zurückgewonnen werden (Sdp. $75 - 80^{\circ}\text{C}$). Anschließend wurde mit 100 ml konz. Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung eine Lösung von 0.5 mol (35 g) Natriumnitrit in 100 ml Wasser zugetropft. Nach 2 h Rühren unter Eiskühlung wurden weitere 100 ml konz. Salzsäure zugegeben und über Nacht bei $0 - 5^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Durch erneute Nitrosierung und Einengen des Filtrats konnte weiteres Reaktionsprodukt erhalten werden. Zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser ergab 37.4 g, (43 % bez. auf eingesetztes Amin, 77 % bez. auf umgesetztes Amin) mit Schmp. $87 - 88^{\circ}\text{C}$.

Für die entsprechende tert.-Butylverbindung wurde eine Ausbeute von 50 % bez. auf eingesetztes Amin angegeben ²⁴⁾.

IR (KBr): 3420 (OH, breite Bande), 1720 cm^{-1} (C=O).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 130 °C, 7.0 min.

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (174.2) Ber. C 48.26 H 8.10 N 16.08

Gef. C 48.06 H 7.88 N 16.33

1.4.2. N-Nitroso-N-2-phenyl-2-butylglycin²⁴⁾

0.5 mol (74.5 g) 2-Phenyl-2-butylamin (1.3.2.) wurden in beschriebener Weise (1.4.1.) umgesetzt. Bei der Aufarbeitung wurden 28.0 g (37 %) 2-Phenyl-2-butylamin zurückgewonnen.

Erhalten wurden 35.4 g (48 %, bez. auf umgesetztes Amin, 30 % bez. auf eingesetztes Amin) .

Schmp. 99 - 102 °C (Wasser).

IR (KBr): 3420 (OH, breite Bande), 1738 cm^{-1} (C=O).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 10.4 min.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (236.3) Ber. C 61.00 H 6.83 N 11.86

Gef. C 60.84 H 6.91 N 12.02

1.4.3. N-Nitroso-N-(1-adamantyl)-glycin^{24,424)}

1.4.3.1. N-(1-Adamantyl)-aminoacetonitril

Eine Lösung von 0.36 mol (67.8 g) 1-Adamantylamin-hydrochlorid in 500 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure wurde mit 0.38 mol (28.8 g) 40 %-iger wäßriger Formaldehyd-Lösung versetzt. Anschließend wurde eine Lösung von 0.36 mol (17.7 g) Kaliumcyanid in 100 ml Wasser unter Rühren zugeotropft.

Es bildete sich sofort ein Kristallniederschlag, der über Nacht gerührt wurde. Darauf wurde dreimal mit je 200 ml Chloroform extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der ölige Rückstand kristallisierte bei -20°C .

Ausbeute: 65.5 g (95 %)

Schmp. $50 - 52^{\circ}\text{C}$ Lit. ⁴²⁴⁾ $50 - 52^{\circ}\text{C}$.

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200°C , 5.8 min.

1.4.3.2. N-(1-Adamantyl)-glycin

0.34 mol (65.0 g) N-(1-Adamantyl)-aminoacetonitril wurden in einem Gemisch von 300 ml Wasser, 300 ml Eisessig und 300 ml konz. Salzsäure 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen zur Trockne wurde der Rückstand weiter umgesetzt.

1.4.3.3. N-Nitroso-N-(1-adamantyl)-glycin

Zu der Lösung von (1.4.3.2.) in 700 ml 2 N Salzsäure wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.7 mol (45 g) Natriumnitrit in 180 ml Wasser getropft. Nach Stehen über Nacht wurde der kristalline Niederschlag abgenutscht, mit ca. 400 ml Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute betrug 50.6 g, davon 14.1 g durch Aufarbeitung des Filtrats (59 % über alle 3 Stufen). Lit. ⁴²⁴⁾ 49 %.

Schmp. $159 - 160^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Lit. ⁴²⁴⁾ 158°C (Zers.).

IR (KBr): 3430 (OH, breite Bande), 1735 cm^{-1} (C=O).

1.5. Darstellung der Sydnone 24,424)

1.5.1. N-tert.-Pentylsydnon

0.14 mol (24.3 g) N-Nitroso-N-tert.-pentylglycin (1.4.1.) wurden mit 150 ml Acetanhydrid versetzt und 4 h erhitzt (Ölbad 100 °C). Die Lösung wurde auf ca. 50 ml eingeeengt. Der Niederschlag wurde abgenutscht und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 17.2 g (79 %). Lit. 24) 73 % N-tert.-Butylsydnon. Schmp. 80 - 81 °C.

IR (KBr): 3124 (CH), 1725 - 1740 cm^{-1} (C=O, breite Bande).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 9.4 min.

NMR (CDCl_3): τ = 3.60 (s, CH), 7.98 (q, CH_2), 8.33 (s, 2CH_3), 9.08 (t, CH_3).

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (154.2) Ber. C 53.83 H 7.74 N 17.94

Gef. C 53.76 H 7.86 N 17.82

1.5.2. Versuch zur Darstellung von N-2-Phenyl-2-butyldsydnon

0.10 mol (24.0 g) N-Nitroso-N-2-phenyl-2-butyldsydnon (1.4.2.) wurden mit 150 ml Acetanhydrid 5 h erhitzt (Ölbad 120 °C). Anschließend wurde mit Aktivkohle gereinigt und eingeeengt. Da auch nach längerem Stehen bei -20 °C kein Festprodukt anfiel, wurde unter Stickstoff an der Ölpumpe destilliert. Erhalten wurden 9.0 g schwachgelbes Produkt mit Sdp. 28 °C/0.2 Torr. Durch GC- und NMR-Vergleich mit authentischem Material (6.1.1.) konnte das Produkt als 2-Phenyl-2-buten identifiziert werden.

1.5.3. 3-(1-Adamantyl)-sydnon

a) mit Trifluoracethanhydrid^{423, 424)}

42 mmol (9.9 g) N-Nitroso-N-(1-adamantyl)-glycin (1.4.3.) wurden mit 95 ml Trifluoracethanhydrid versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Chloroform aufgenommen und zweimal mit je 30 ml 10 %-iger wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7.7 g (84 %) farblose Kristalle Lit.⁴²⁴⁾ 84 %.

Schmp. 217 °C Lit.⁴²⁴⁾ 215 - 217 °C.

GC: SE 30, 15 %, 1 m, 250 °C, 5.7 min.

IR (KBr): 3115 (Sydnon-CH), 1738 und 1718 cm⁻¹ (C=O, Doppelbande).

NMR (CDCl₃): τ = 3.69 (s, Sydnon-CH), 7.74 (scheinbares s, 9 H, α - und β -H des Adamantan-Ringes), 8.19 (m, 6 H, γ -H des Adamantan-Ringes).

b) mit Acethanhydrid²⁴⁾

0.26 mol (61.1 g) N-Nitroso-N-(1-adamantyl)-glycin (1.4.3.) wurden mit 520 ml Acethanhydrid 4 h erhitzt (Ölbad 130 °C). Die Lösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 46.8 g (83 %) Lit.²⁴⁾ 62 %.

Schmp. 220 °C Lit.²⁴⁾ 223 - 224 °C.

3-(1-Adamantyl)-sydnon konnte auch durch Sublimation bei 195 - 205 °C/12 Torr gereinigt werden.

1.6. Darstellung der Ketazine

1.6.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift ³²⁸)

1.1 mol Keton wurden mit 0.5 mol 80- oder 100 %-igem Hydrazinhydrat und drei Tropfen konz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml Ether aufgenommen und die wäßrige Phase abgetrennt. Die etherische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether abrotiert. Der Rückstand wurde destilliert.

1.6.2. Acetonazin

Ansätze mit 2.2 und 3.3 mol Aceton ergaben bei 2 h Reaktionszeit Ausbeuten von 84 bzw. 87 % (Lit. ⁴²⁸) 70 %, ⁵⁹⁸) 94 %). Zur Reinigung wurde zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt.

Sdp. 132 - 136 °C Lit. ⁴³⁹) 128 -131 °C, ⁵⁹⁸) 133 -135 °C.

$n_D^{25} = 1.4506$ Lit. ⁴³⁹) $n_D^{22} = 1.4538$, ⁴²⁸) $n_D^{24} \pm 1.4512$

IR (Film): 1650 cm^{-1} (C=N)

NMR (CDCl_3): $\tau = 8.00$ (s, anti- CH_3) ⁴⁷³), 8.17 (s, syn- CH_3) ⁴⁷³)

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C, 10.3 min.

1.6.3. Butanonazin

In mehreren Ansätzen mit 2 - 4 mol Butanon wurden bei 3 h Reaktionszeit Ausbeuten von 84 - 88 % (Lit. ³⁸⁷) 85 %) erzielt.

Sdp. 61 °C/11 Torr Lit. ³⁸⁷) 72 °C/12 Torr, ⁴⁰⁸) 62 -

64 °C/15 Torr.

$n_D^{20} = 1.4542$ Lit. ⁴⁰⁸) $n_D^{20} = 1.4538$, ^{432a}) 1.4540

IR (Film): 1640 cm^{-1} (C=N).

NMR (CDCl_3): $\tau = 7.50 - 7.92$ (m, CH_2), 8.02 und 8.03 (s, anti- $\alpha\text{-CH}_3$), 8.22 und 8.23 (s, syn- $\alpha\text{-CH}_3$), 8.73 - 9.13 (m, $\beta\text{-CH}_3$)
 3 Konfigurationsisomere: anti-anti (53 %), syn-syn (6 %), anti-syn (41 %) ⁴⁷³).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C, 10.8 min.

1.6.4. 5,5-Dimethyl-3-hexanonazin ³⁸⁷)

1.6.4.1. 3,3-Dimethylbutyrylchlorid

1.5 mol (174 g) 3,3-Dimethylbuttersäure wurde mit 2.1 mol (250 g) Thionylchlorid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 171.3 g (85 %) Lit. ³⁸⁷) 95 %.

Sdp. 128 - 131 °C Lit. ³⁸⁷) 40 - 43 °C/25 Torr.

$n_D^{20} = 1.4212$ Lit. ⁵⁹⁹) $n_D^{20} = 1.4210$

1.6.4.2. 5,5-Dimethyl-3-hexanon

1.0 mol (134.5 g) 3,3-Dimethylbutyrylchlorid in 300 ml absol. Ether wurde unter Rühren nacheinander mit 1.0 mol (99 g) Kupfer-I-chlorid und bei 0 - 5 °C mit 1.0 mol Ethyl-magnesiumbromid, dargestellt aus 1.0 mol (24.3 g) Magnesiumspäne und 1.0 mol (109 g) Ethylbromid, in 300 ml absol. Ether versetzt. Nach 20 h Nachreaktion bei Raumtemperatur wurde auf Eis/Ammoniumchlorid-Lösung gegossen und die Phasen wurden getrennt. Die etherische Phase wurde mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abrotiert und der

Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 57.2 g (45 %) Lit. 387) 58 %.

Sdp. 39 - 41 °C/13 Torr Lit. 387) 82 °C/110 Torr

IR (Film): 1700 cm^{-1} (C=O)

GC: SE 52, 2,5 %, 1 m, 90 °C, 0.7 min.

1.6.4.3. 5,5-Dimethyl-3-hexanonazin

1.1 mol (140.8 g) 5,5-Dimethyl-3-hexanon wurden mit 0.5 mol (30 g) 80 %igem Hydrazinhydrat 8 d unter Rückfluß erhitzt.

Ausbeute: 104.2 g (38 %) Lit. 387) 38 %.

Sdp. 95 - 100 °C/0.2 Torr Lit. 387) 86 - 90 °C/0.2 Torr.

1.7. Darstellung der Hydrazine

1.7.1. Tert.-Pentylhydrazin

1.7.1.1. Harnstoff-Methode

a) N-tert.-Pentylharnstoff 415)

Zu 3 mol (292 g) konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren und Eiskühlung nacheinander 1.5 mol (90 g) Harnstoff und 3 mol (264.5 g) tert.-Pentanol so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 25 °C stieg. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde weitere 30 min unter Eiskühlung gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehenlassen. Die Reaktionslösung wurde auf 1.5 l Eiswasser gegossen und durch Zugabe einer Lösung von 240 g Natriumhydroxid in 1.1 l Wasser auf pH 5.5 - 6.0 eingestellt. Bei Kühlung im Eisbad bildete sich ein kristalliner Niederschlag, der abgenutscht, zweimal mit je

100 ml Eiswasser gewaschen und aus 750 ml Wasser umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 90.0 g (47 %) Lit. ³⁹⁰) 64 %, ⁴¹⁵) 50 - 58 %.

Schmp. 160 °C Lit. ³⁹⁰) Schmp. 158 - 159 °C.

Die Literatúrausbeuten konnten bei insgesamt 15 Ansätzen mit 2 - 6 mol tert.-Pentanol nicht erreicht werden. ¶

b) N-Chlor-N'-tert.-pentylharnstoff ⁴¹⁴)

0.77 mol (54,5 g, 35 ml) Chlor, abgemessen nach Verflüssigung unter Aceton / Trockeneis-Kühlung, wurden unter Rühren bei 15 °C in eine Suspension von 0.83 mol (108.2 g) N-tert.-Pentylharnstoff und 0.37 mol (30.1 g) Zinkoxid in 680 ml Wasser eingeleitet. Es wurde eine weitere Stunde bei 15 °C gerührt. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abgenutscht, mit ca. 900 ml Eiswasser neutral gewaschen und im Wasserstrahlvakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute: 108.1 g (79 %) Lit. ⁴¹³) 82 %.

Schmp. 67 °C Lit. ⁴¹²) 67 - 70 °C.

IR (KBr): 3330, 3210 sh, 3095 w (NH), 1640 cm⁻¹ (C=O, breit)

Zwei Ansätze mit 0.37 bzw. 0.60 mol tert.-Pentylharnstoff wurden ohne Zusatz von Zinkoxid ⁴¹²) durchgeführt. Die Ausbeute betrug 54 bzw. 46 % (Lit. ⁴¹²) 82 %).

c) Tert.-Pentylhydrazin-hydrochlorid ⁴¹⁴)

0.23 mol (37.3 g) N-Chlor-N'-tert.-pentylharnstoff wurden portionsweise unter Rühren einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.85 mol (33.5 g) Natriumhydroxid in 250 ml Wasser zugefügt.

Die geringfügigen ungelösten Anteile wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde in 420 ml 2 N Salzsäure gegossen und durch Zugabe von weiteren 60 ml 2 N Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde viermal mit je 100 ml heißem absol. Ethanol extrahiert, das Ethanol abdestilliert und der Rückstand aus 70 ml absol. Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 24.8 g (79 %) Lit. 412, 413) 76 %.

Schmp. 125 - 127 °C Lit. 412, 413) 122 - 127 °C.

d) Tert.-Pentylhydrazin ²⁴)

Zu einer Lösung von 0.17 mol (23.6 g) tert.-Pentylhydrazinhydrochlorid in 30 ml Wasser wurde unter Stickstoff eine Lösung von 0.56 mol (26 g) Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser getropft. Nach 1 h Rühren wurde dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Kaliumhydroxid getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert, der Rückstand 4 h mit Bariumoxid unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter Stickstoff (Sauerstoff greift Hydrazine an ⁶⁰⁰) destilliert.

Ausbeute: 15.0 g (87 %) Lit. ²⁴) 45 % tert.-Butylhydrazin

Sdp. 128 - 130 °C

$n_D^{22} = 1.4353$

IR (Film): 3322 - 3260 breite Bande (NH), 1604 cm^{-1} (NH)

NMR (CDCl_3): $\tau = 6.76$ (s, NH und NH_2), 8.30 - 9.30 (m, 11 H, s bei 9.00 CH_3)

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 80 °C, 7 min.

Analyse: $C_5H_{14}N_2$ (102.2) Ber. C 58.77 H 13.81 N 27.42

Gef. C 58.56 H 13.95 N 27.53

1.7.1.2. Alkylierung von Hydrazin

a) Tert.-Pentylbromid aus tert.-Pentanol ⁴

1). 0.83 mol (72.8 g) tert.-Pentanol wurden unter Rühren mit 350 ml 48 %iger wäßriger Bromwasserstoff-Lösung ⁶⁰¹) versetzt.

Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt.

Die organische Phase wurde mit wenig Eiswasser gewaschen, i.

V. über P_2O_5 getrocknet und fraktioniert.

Ausbeute: 72.7 g (58 %) Lit. ³⁹⁸) 95 %.

Die in ³⁹⁸) angegebenen Ausbeuten wurden angezweifelt ⁴⁰⁰).

Sdp. 106 - 108 °C Lit. ³⁹⁸) Sdp. 107.5 - 108 °C

$n_D^{20} = 1.4401$ Lit. ⁶⁰²) $n_D^{20} = 1.4412$ ³⁹⁹), 1.4420

GC: SE 30, 15 %, 1 m, 50 °C, 11 min.

2). 1.6 mol (140.8 g) tert.-Pentanol wurden bei 20 °C unter

Rühren zu einer Mischung aus 370 ml 48 %iger wäßriger Bromwasserstoff-Lösung und 100 ml konz. Schwefelsäure getropft

⁴⁰⁰). Nach 30 min wurde die organische Phase abgetrennt,

zweimal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 195.7 g (81 %) Lit. ⁴⁰⁰) 85 % (tert.-Butylbro-

Sdp. 105 - 107 °C mid)

Der Vorlauf enthielt hauptsächlich 2-Methyl-2-buten.

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 20 °C, 4 min

Bei einem Ansatz mit halber Menge Schwefelsäure wurde eine Ausbeute von 79 % erzielt.

aus Trimethylethylen

In eine Lösung von 1.2 mol (84.0 g) Trimethylethylen in 250 ml Chloroform³⁹⁹⁾ wurde bei -60 °C (Aceton / Trockeneis) 3 h Bromwasserstoff (aus Tetralin und Brom⁶⁰³⁾) eingeleitet. Nach beschriebener Aufarbeitung (2) wurde fraktioniert.

Ausbeute: 116.8 g (65 %) Lit.³⁹⁹⁾ 68 %

Sdp. 33 - 35 °C/50 Torr Lit.³⁹⁹⁾ Sdp. 47-52 °C/100 Torr

$n_D^{20} = 1.4410$ Lit.⁶⁰²⁾ $n_D^{20} = 1.4412$, ³⁹⁹⁾ 1.4420

b) Tert.-Pentylhydrazin

0.80 mol (107.6 g) tert.-Pentylbromid (a) wurden mit 1.53 mol (45.8 g) wasserfreiem Hydrazin⁶⁰⁴⁾ in 200 ml absol. Ethanol 18 h im Bombenrohr auf 130 - 140 °C erhitzt³⁹⁷⁾. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Kristallisat abgesaugt, das Filtrat mit 100 ml konz. Salzsäure / Ethanol (1:1) versetzt und auf ein Viertel des Volumens eingeeengt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert. Anschließend wurde das Filtrat zur Trockne eingedampft, der kristalline Rückstand mit konz. Natronlauge versetzt und das sich ausscheidende Öl mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Eindampfen der Chloroform-Lösung wurde der Rückstand über Bariumoxid destilliert.

Ausbeute: 32.7 g (45 %)

Sdp. 127 - 129 °C

1.7.1.3. Aminierung von tert.-Pentylamin

a) Hydroxylamin-O-sulfonsäure⁶⁰⁵⁾

0.50 mol (34.8 g) Hydroxylamin-hydrochlorid und 0.75 mol (87.5 g) Chlorsulfonsäure wurden zu 54.3 g (96 %, Lit.⁶⁰⁵⁾ 98 - 100 %) Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Schmp. 211 - 215 °C (Lit.⁶⁰⁵⁾ 210 °C) umgesetzt.

b) Tert.-Pentylhydrazin-hydrochlorid²⁴⁾

Eine Lösung von 0.65 mol (36.5 g) Kaliumhydroxid in 250 ml Wasser wurde mit 1.0 mol (87.2 g) tert.-Pentylamin (1.3.1.) versetzt und unter Rühren eine Lösung von 0.33 mol (37.5 g) Hydroxylamin-O-sulfonsäure so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 60 °C nicht überstieg. Anschließend wurde 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und mit Essigsäure auf pH 6 angesäuert. Das anfallende Salz (Kaliumsulfat) wurde abfiltriert. Das Hydrazin wurde durch Zugabe von 0.34 mol (36 ml) Benzaldehyd und 20 min Erhitzen auf 60 °C in das Hydrazon überführt. Das Hydrazon wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherfraktionen wurden mit 2 N Salzsäure angesäuert. Der Ether wurde abdestilliert und Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Behandeln mit Aktivkohle wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 15.8 g (35 % bez. auf Hydroxylamin-O-sulfonsäure, 11 % bez. auf tert.-Pentylamin) Lit.²⁴⁾ 12 %, ⁴¹¹⁾ 59 %. Schmp. 122 - 125 °C Lit.⁴¹²⁾ 122 - 127 °C.

1.7.1.4. aus tert.-Pentylsydnon²⁴⁾

Eine Lösung von 0.16 mol (25.6 g) N-tert.-Pentylsydnon (1.5.1.) in 150 ml mit Chlorwasserstoff bei 5 °C gesättigtem Methanol und 10 ml Wasser wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7.3 g (32 %) Lit. ²⁴⁾ 35 % tert.-Butylhydrazinhydrochlorid
Schmp. 124 °C Lit. ⁴¹²⁾ 122 - 127 °C.

1.7.2. 2-Phenyl-2-butylhydrazin^{406,606)}

Eine Lösung von 0.18 mol (40 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butylhydrazon (1.8.5.) in 35 ml absol. Ether wurde unter Rühren langsam zu einer Lösung von 0.38 mol (48 g) Oxalsäuredihydrat in je 150 ml absol. Ether und absol. Ethanol gegeben. Nach 15 min wurde abgesaugt und mit absol. Ether nachgewaschen. 43 g Rohprodukt mit Schmp. 106 °C (Lit. ⁴⁰⁶⁾ 109-110 °C (Ethanol)).

Das Rohprodukt wurde unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 0.41 mol (23 g) Kaliumhydroxid in 200 ml Wasser eingetragen. Nach Zugabe einer Lösung von 5 g Natriumchlorid in 100 ml Wasser wurde viermal mit je 150 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Ethers wurde der Rückstand unter Stickstoff destilliert.

Ausbeute: 14.5 g (46 %) Lit. ⁴⁰⁶⁾ 46 %

Sdp. 75 °C/0.3 Torr Lit. ⁴⁰⁶⁾ 81 - 84 °C/0.4 Torr

$n_D^{22} = 1.5351$ Lit. ⁴⁰⁶⁾ (+) $n_D^{26} = 1.5308$, (-) $n_D^{25} = 1.5354$

IR (Film): 3310 cm⁻¹ (NH, breite Bande)

NMR (CCl_4): $\tau = 2.45 - 2.95$ (m, C_6H_5), 7.04 (s, breit, NH und NH_2), 8.27 und 8.30 (dq, CH_2), 8.48 (s, CH_3), 9.26 und 9.29 (dt, CH_3)

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 160 °C, 4 min.

1.7.3. 1-Adamantylhydrazin ²⁴, 401, 423, 424)

⁴⁰¹) 50 mmol (10.8 g) 1-Adamantylbromid (1.1.2.1.) wurden 8 h bei 160 °C (Ölbad) mit 16 ml wasserfreiem Hydrazin ⁶⁰⁴) unter Stickstoff erhitzt (Vorversuche mit wasserhaltigem Hydrazin lieferten Adamantan und 1-Adamantanol als Hauptprodukte). Nach dem Abkühlen wurde mit 200 ml absol. Methanol versetzt und von Ungelöstem abfiltriert. Das Filtrat wurde unter Stickstoff mit 2 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser behandelt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Anschließend wurde mit 100 ml Benzol versetzt, filtriert, das Filtrat über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens abdestilliert.

Ausbeute: 6.7 g (80 %) farblose Kristalle, Lit. ⁴⁰¹) 78 % Schmp. 75 - 80 °C Lit. ⁴⁰¹) 80 - 85 °C

NMR ($\text{CDCl}_3/\text{d-DMSO}$): $\tau = 6.52$ (breites Signal; NH, NH_2), 7.85 (m, 3H), 8.28 (breites Signal, 12H)

Während der Umsetzung wurden Proben entnommen und gaschromatographisch (SE 30, 15 %, 1 m, 180 °C) untersucht. Nach 2 h Reaktionszeit waren 61 %, 4 h 76 %, 5.5 h 93 %, 6.5 h 96 % und 8 h 97 % 1-Adamantylbromid umgesetzt.

Bei der Aufarbeitung zum freien Hydrazin trat teilweise (ca. 20 %) Umwandlung zu Adamantan und 1-Adamantanol ein. Substanz (Retentionszeit in min): Adamantan (1.5), 1-Adamantanol (2.9), 1-Adamantylbromid (4.8), 1-Adamantylhydrazin (10.8).

1-Adamantylamin (3.5) konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Befunde wurde bei weiteren Ansätzen nach der Umsetzung von 1-Adamantylbromid mit Hydrazin lediglich das überschüssige Hydrazin destillativ (Ölpumpe) entfernt und der kristalline Rückstand ohne Aufarbeitung zur freien Base weiter umgesetzt.

1.7.4. Versuche zur Darstellung von 1-Adamantylhydrazin aus 3-(1-Adamantyl)-sydnon

a) ⁴²⁴⁾ Eine Suspension von 4.5 mmol (1.0 g) 3-(1-Adamantyl)-sydnon (1.5.3.) in einem Gemisch von 18 ml Ethanol und 12 ml konz. Salzsäure wurde erwärmt. Bei ca. 80 °C Ölbadtemperatur trat leichte Gasentwicklung auf. 30 min wurde bei dieser Temperatur erwärmt und anschließend noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen zur Trockne wurde aus 20 ml Isopropanol umkristallisiert. Erhalten wurden 0.7 g farblose Kristalle mit Schmp. 210 - 220 °C (Lit. ⁴²⁴⁾ 250 °C). Die GC-Untersuchung (SE 30, 15 %, 1 m, 180 und 140 °C) ergab einen hohen Anteil (ca. 80 %) 1-Adamantanol. Als weiteres Reaktionsprodukt konnte Adamantan (ca. 10 %) identifiziert werden. IR- und NMR-Spektrum zeigten keinen Hinweis auf Hydrazin.

Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ml heißem Wasser versetzt. Das Ungelöste wurde abfiltriert und das Filtrat mit 20 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Der anfallende Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus Ether umkristallisiert. Erhalten wurden 0.3 g mit Schmp. 180 - 185 °C

(Lit. ⁴²⁴) 80 °C). Durch GC, IR und NMR konnte das Produkt als Gemisch aus ca. 90 % 1-Adamantanol und ca. 10 % Adamantan identifiziert werden. Bei einer C, H, N-Elementaranalyse wurde kein N gefunden. Bei kürzerer Erwärmungsdauer (45 min) trat nur geringe Umsetzung ein. Auch durch Änderung des Lösungsmittelgemisches (Ethanol / konz. Salzsäure = 1:1, 3:1) konnte 1-Adamantylhydrazin nicht erhalten werden.

b) 13 mmol (3.4 g) 3-(1-Adamantyl)-sydnon wurden mit 17 ml Ethanol und 12 ml konz. Salzsäure versetzt und 1.5 h bei 80 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Anschließend wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 152 mmol (6.1 g) Natriumhydroxid in 85 ml Wasser zugesetzt und mit Kaliumcarbonat gesättigt ^{407b}). Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g farblose Kristalle mit Schmp. 191 - 195 °C. Das GC (Bedingungen s. a)) zeigte ca. 85 % 1-Adamantanol, 5 % Adamantan und 5 % 1-Adamantylhydrazin an.

c) ²⁴) 17 mmol (3.8 g) 3-(1-Adamantyl)-sydnon wurden zu 150 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methanol gegeben. Diese Mischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Erhalten wurden 2.5 g farblose Kristalle mit Schmp. 235 - 240 °C (Lit. ²⁴) 258 - 268 °C). Zur weiteren Aufarbeitung wurden 50 ml heißes Wasser zugegeben. Ungelöstes wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur alkalischen Reaktion mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung

(30 ml) versetzt. Der Niederschlag wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 1.2 g Kristalle mit Schmp. 195 - 200 °C.

GC (Bedingungen s. a)): ca. 75 % Adamantan, 20 % 1-Adamantanol und 5 % 1-Adamantylhydrazin.

Analyse: $C_{10}H_{18}N_2$ (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85

Gef. C 84.24 H 11.66 N 1.30

Bei Variation des Lösungsmittels (wasserfreies Methanol, Methanol / Wasser 1:1) änderte sich lediglich der Anteil Adamantan bzw. 1-Adamantanol. Versuche mit kürzerer Reaktionsdauer brachten keine Verbesserung der 1-Adamantylhydrazinausbeute.

1.7.5. Versuch zur Darstellung von Tritylhydrazin

1.7.5.1. Tritylchlorid⁶⁰⁷⁾

0.6 mol (80 g) Aluminiumtrichlorid, 6 mol (530 ml) absol.

Benzol und 0.4 mol (39 ml) absol. Tetrachlorkohlenstoff wurden zu 85.7 g Tritylchlorid (69 %) umgesetzt (Lit.⁶⁰⁷⁾ 75 %) Schmp. 112 - 113 °C Lit.⁶⁰⁷⁾ 114 °C

1.7.5.2. Tritylhydrazin-hydrochlorid⁴⁰²⁻⁴⁰⁴⁾

0.18 mol (50.0 g) Tritylchlorid und 0.39 mol (19.6 g) 80 %iges Hydrazinhydrat wurden in 150 ml Ether 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von ausgefallenem N,N'-Ditrylhydrazin (12.4 g, 22 %, Schmp. 207 - 210 °C, Lit.⁴⁰³⁾

210 °C) abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Entfernung von Hydrazinhydrat dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Unter Eiskühlung und Rühren wurde über konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Der teilweise klebrig anfallende Niederschlag wurde durch Kratzen mit einem Glasstab körnig. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Ether wurden 22.9 g (41 %) Produkt mit Schmp. 120 - 123 °C isoliert.

Lit. ⁴⁰³) 49 % mit Schmp. 108 - 113 °C, ⁶⁰⁸) 87 %, bei mehreren Ansätzen Schmp. von 105 - 113 ° bis 130 - 140 °C.

NMR (D₂O): kein Hinweis auf NH-Protonen.

Beim Versuch der Umkristallisation aus Ethanol entstand hauptsächlich Tritylcarbinol (Schmp. 150 - 151 °C, Lit. ⁴¹⁰) 162 °C) was durch IR-, NMR- und DC-Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen wurde.

Bei Zugabe von konz. Salzsäure ⁴⁰²) statt Chlorwasserstoff wurde Reaktionsprodukt mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten.

1.7.5.3. Versuch zur Darstellung von Tritylhydrazin ⁴⁰²)

Zur Überführung in freies Hydrazin wurden 13 mmol (4 g) Hydrochlorid in Wasser gelöst, mit gesättigter Natriumacetat-Lösung ⁴⁰²) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit Ether, Trocknen der vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Ethers wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.4 g

Schmp. 150 - 155 °C Lit. ⁴⁰²) 108 - 112 °C.

Wie unter 1.7.5.2. konnten Tritylcarbinol (Hauptprodukt) und Triphenylmethan ($< 10\%$) als Bestandteile des Reaktionsproduktes identifiziert werden.

1.8. Darstellung der Hydrazone

1.8.1. Butanonphenylhydrazon ^{443, 444)}

280 mmol (30 g) Phenylhydrazin wurden mit 350 mmol (25 g) Butanon 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml Ether aufgenommen und die wäßrige Phase abgetrennt. Die etherische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether abrotiert. Der Rückstand wurde unter Stickstoff destilliert. Erhalten wurden 35.3 g (78 %) (Lit. ⁴⁴⁴⁾ keine Angabe) dunkelgelbes Öl.

Sdp. 88 - 89 °C/0.2 Torr Lit. ⁴⁴⁴⁾ 95 - 100 °C/0.3 Torr

$n_D^{25} = 1.5762$ Lit. ⁴⁴⁴⁾ $n_D^{25} = 1.5745$

IR (Film): 3355 (NH), 1655 cm^{-1} (C=N)

NMR (CCl_4): $\tau = 2.51 - 3.40$ (m, C_6H_5), 7.67 (dq, CH_2), 8.21 (s, $\alpha\text{-CH}_3\text{-cis}$) ^{14a)} 8.49 (s, $\alpha\text{-CH}_3\text{-trans}$) ^{14a)} 8.83 (dt, CH_3).

NH-Proton maskiert von C_6H_5 -Protonen, ^{14a)}

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 8.0 min.

1.8.2. Aceton-N'-2-cyan-2-propylhydrazon ^{45, 442)}

Zu einer Lösung von 44.6 mmol (5.0 g) Acetonazin (1.6.2.) in 30 ml absol. Chloroform wurde unter Rühren eine Lösung von 48.1 mmol (1.3 g) Blausäure in 30 ml Chloroform getropft. Beim Zutropfen der Blausäure-Lösung bildete sich ein feiner,

farbloser Niederschlag, der bei 4 h Rühren bei -50°C und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur nicht wieder in Lösung ging. Der Niederschlag wurde abgesaugt (0.2 g, Schmp. $> 200^{\circ}\text{C}$). Vom Filtrat wurde das Chloroform abdestilliert und der gelbe Rückstand zweimal aus Petrolether ($30 - 50^{\circ}\text{C}$) bei -60°C umkristallisiert.

Ausbeute: 2.1 g (34 %) Lit. ⁴⁵) keine Angabe, ⁴⁴²) 84 %.

Die Literatursausbeute wurde durch Zusammengeben der unverdünnten Komponenten unter Eiskühlung und Stehenlassen bei Raumtemperatur erreicht. Unter diesen Bedingungen entstand lediglich ein Produktgemisch aus Hydrazin (Addition von 2 HCN) und Hydrazon (Addition von 1 HCN) (s. 1.8.4.).

Schmp. $29 - 31^{\circ}\text{C}$ Lit. ⁴⁵ , ⁴⁴²) $32.5 - 34.5^{\circ}\text{C}$

IR (CHCl_3): 3262 (NH), 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1627 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

NMR (CDCl_3): $\tau = 5.33$ (NH, breit), 8.00 (s, trans- $\alpha\text{-CH}_3$), ^{14a)}
 8.20 (s, cis- $\alpha\text{-CH}_3$), ^{14a)} 8.40 (s, 2CH_3).

1.8.3. Butanon-N'-2-cyan-2-butylhydrazon

250 mmol (35.4 g) Butanonazin (1.6.3.) wurden in 350 ml absol. Chloroform gelöst. Bei -50°C wurden unter Rühren 340 mmol (9.2 g) Blausäure zugetropft. Anschließend wurde über Nacht gerührt, wobei sich die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Das Chloroform wurde abdestilliert und der ölige Rückstand in Petrolether ($30 - 50^{\circ}\text{C}$) aufgenommen. Bei -60°C bildeten sich farblose Kristalle, die aber bei Raumtemperatur nicht beständig waren.

Ausbeute: 19.6 g (46 %)

IR (Film): 3270 (NH), 2221 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1634 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$),

NMR (CDCl_3): $\tau = 5,31$ (NH, breit), 7,45 - 8,21 (m, 2CH_2),
8,25 (s, CH_3), 8,45 (s, CH_3), 8,92 (scheinbares t, CH_3).

1.8.4. Versuche zur Darstellung von Butanon-N'-2-cyan-2-butyl-hydrazon 45, 441, 442)

a) 0.18 mol (24.5 g) Butanonazin (1.6.3.) wurden in 30 ml absol. Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit 0.63 mol (17.0 g) wasserfreier Blausäure versetzt. Nach 2 d Rühren wurde vom Lösungsmittel abdestilliert. Die Spektren und die Elementaranalyse des Rückstands zeigten, daß doppelte HCN-Addition zum Hydrazin stattfand.

IR (Film): 3265 (NH), 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

NMR (CCl_4): $\tau = 6.15$ (s, NH), 8,34 (q, CH_2), 8,62 (s, CH_3),
8,94 (t, CH_3)

Analyse:

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3$ (167.3) Ber. C 64.63 H 10.25 N 25.13

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (194.3) Ber. C 61.82 H 9.34 N 28.84

Gef. C 61.75 H 9.42 N 29.02

b) 50 mmol (7.0 g) Butanonazin (1.6.3.) in 50 ml absol. Chloroform wurden mit 55 mmol (1.5 g) wasserfreier Blausäure wie unter a) beschrieben umgesetzt. Der Vergleich der Spektren (IR, NMR) mit denen von a) und (1.8.3.) zeigte, daß Hydrazin (Addition von 2 HCN) und Hydrazon (Addition von 1 HCN) im Verhältnis 1:2 gebildet wurden.

1.8.5. Butanon-N'-2-phenyl-2-butylhydrazon⁴²⁸)

Eine Lösung von 1.3 mol (178 g) Butanonazin (1.6.3.) in 200 ml absol. Ether wurde unter Rühren zu einer unter Rückfluß siedenden Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 2.2 mol (347 g) Brombenzol, 2.2 mol (53 g) Magnesium und 1 l absol. Ether getropft. Nach 4 d Nachreaktion wurde wie üblich aufgearbeitet⁶⁰⁹) und unter Stickstoff über eine 1 m Drehbandkolonne fraktioniert: 4.9 g Vorlauf mit Sdp. 95 - 100 °C/1.7 Torr kristallisierten in der Vorlage. Die Substanz konnte anhand des Schmelzpunkts, der IR- und NMR-spektroskopischen Daten, und der GC-Retentionszeit als Biphenyl identifiziert werden.

Schmp. 68 - 69 °C (Petrolether) Lit. ⁶¹⁰) 70 °C

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 11.8 min.

Mit Sdp. 100 - 110 °C/1.7 Torr (Lit. ⁴⁰⁶) 100 - 115 °C/3 Torr) wurden 147.4 g (53 %, Lit. ⁴⁰⁶) 49 %) gelbes Öl erhalten, das sehr licht- und sauerstoff-empfindlich ist⁶¹¹).

$n_D^{23} = 1.5158$

IR (Film): 3226 (NH), 1629 cm^{-1} (C=N)

NMR (CCl_4): $\tau = 2.35 - 2.82$ (m, C_6H_5), 5.27 (NH, breit), 7.54 - 8.13 (m, 2CH_2), 8.29 (s, CH_3), 8.45 (s, CH_3), 8.97 (t, CH_3), 9.27 (t, CH_3)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (218.3) Ber. C 77.01 H 10.16 N 12.83

Gef. C 76.83 H 9.94 N 13.00

Biphenyl konnte durch Tieftemperaturkristallisation nicht quantitativ aus dem Rohprodukt entfernt werden.

Mitgeschlepptes Biphenyl störte die weitere Umsetzung nicht.

Bei der chromatographischen Reinigung der Syntheseendprodukte (Azoverbindungen) konnte es leicht abgetrennt werden.

1.8.6. Butanon-tert.-pentylhydrazon

95 mmol (9.7 g) tert.-Pentylhydrazin (1.7.1.) wurden mit 400 mmol (29 g) Butanon 2 h unter Rückfluß erhitzt und wie beschrieben (1.8.1.) aufgearbeitet. Destillation unter Stickstoff ergab 9.5 g (64 %) hellgelbes Öl.

Sdp. 70 - 72 °C/11 Torr

IR (Film): 3260 (NH), 1622 cm^{-1} (C=N, w).

NMR (CDCl_3): τ = 5.61 (s, NH), 7.37 - 7.95 (m, 2 CH_2), 8.06 (s, δ - CH_3 -trans)^{14a} 8.29 (s, δ - CH_3 -cis)^{14a}), 8.73 - 9.35 (m, 2 CH_3), 8.85 (s, 2 CH_3).

GC: SE 30, 15 %, 2m, 100 °C, 12.4 min.

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2$ (156.3) Ber. C 69.17 H 12.90 N 17.93

Gef. C 69.30 H 12.82 N 17.92

1.8.7. Versuch zur Darstellung von Butanon-tert.-pentylhydrazon

0.4 mol (56 g) Butanonazin (1.6.3.) in 60 ml absol. Ether gelöst wurden mit einer Methylmagnesiumiodid-Lösung aus 0.75 mol (106.5 g) Methyljodid, 0.75 mol (18.2 g) Magnesium und 300 ml absol. Ether umgesetzt. Nach 4 d wurde wie beschrieben (1.8.5.) aufgearbeitet. Destillation unter Stickstoff lieferte 45.9 g mit Sdp. 64 - 73 °C/13 Torr.

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C, 10.8 min Butanon-azin ca. 55 %,

12.4 min Hydrazon ca. 42 % (gleiche Retentionszeit wie 1.8. 6.). Fraktionierung über eine 1 m Drehbandkolonne reicherte das Hydrazon lediglich auf 72 % an. Sdp. $68^{\circ}\text{C}/13$ Torr. Eine säulenchromatographische Trennung (Kühlmantelsäule, neutrales Aluminiumoxid, Aktivität I, Macherey + Nagel, Eluierungsmittel absol. Methylenchlorid) schlug fehl, da sich das Hydrazon zersetzte.

Ansätze mit größeren Mengen Grignard-Reagens (1:4 mol) und längere Reaktionszeiten (bis zu 8 Tage) erhöhten den Anteil Hydrazon in der Reaktionsmischung nicht.

1.8.8. Butanon-1-adamantylhydrazon

9.5 g der Umsetzung von 1-Adamantylbromid mit Hydrazin (1.7. 3.) wurden mit 0.5 mol (36 g) Butanon solange unter Rückfluß erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte (etwa nach 2 h). Beim Abkühlen bildeten sich farblose Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 5.2 g (33 % bez. auf 1-Adamantylhydrazin)

Schmp. $200 - 201^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): 1650 cm^{-1} (C=N)

NMR (CDCl_3): $\tau = 7.40$ (s, NH), 7.54 (m, CH_2), $7.64 - 8.01$ (m, 9 α - und β -H), 7.83 (s, CH_3), 8.25 (m, 3 γ -H), 8.92 (m, CH_3).

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (220.4) Ber. C 76.31 H 10.98 N 12.71

Gef. C 76.16 H 10.89 N 12.96

1.8.9. Butanonhydrazon

Eine Mischung von 0.33 mol (46.2 g) Butanonazin (1.6.3.) und 0.36 mol (11.6 g) wasserfreiem Hydrazin ⁶⁰⁴⁾ wurde 15 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 44.3 g (78 %) Lit. ⁴³⁹⁾ Acetonhydrazon 77 - 88 %.
Sdp. 118 - 122 °C

NMR (CDCl₃): τ = 5.55 (breites Signal, NH₂), 7.83 (q, cis-CH₂) 8.18 (s, trans- α -CH₃), 8.30 (s, cis- α -CH₃), 8.95 (t, trans- β -CH₃), 8.98 (t, cis- β -CH₃) aus dem Intensitätsverhältnis der α -CH₃-Signale: ca. 80 % syn- und 20 % anti-Konformation (syn: CH₃-Gruppe cis zu NH₂-Gruppe) Lit. ⁴⁴⁵⁾ 78 % syn- und 22 % anti-Isomere.

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C, 2.5 min, Reinheit ca. 98 %.

Änalyse: C₄H₁₀N₂ (86.14) Ber. C 55.78 H 11.70 N 32.52

Gef. C 55.69 H 11.56 N 32.74

1.8.10. Versuche zur Darstellung von Butanontritylhydrazon

a) 17 mmol (5.2 g) Tritylhydrazin-hydrochlorid (1.7.5.2.) wurden mit 21 mmol (1.5 g) Butanon, 1.3 g Natriumcarbonat und einer Spatelspitze Magnesiumsulfat versetzt und in 20 ml absol. Ethanol/30 ml absol. Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die ungelösten Bestandteile wurden heiß abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Die unter Eiskühlung gebildeten Kristalle wurden abfiltriert und aus Benzol/Petrolether (1:2) umkristallisiert. Ausbeute: 0.8 g mit Schmp. 152 - 154 °C.

Tritylcarbinol war Bestandteil des Reaktionsproduktes (s.1.7.5.2.).

b) Eine Mischung von 10 mmol (3 g) Tritylhydrazin-hydrochlorid, 28 mmol (2 g) Butanon, 80 ml Benzol und 10 ml Pyridin wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel unter vermindertem Druck (zuletzt Ölpumpe) wurde der verbleibende Feststoff aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.9 g

Schmp. 179 - 180 °C

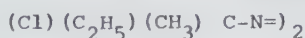
NMR (CDCl_3): kein Hinweis auf CH_3 - oder C_2H_5 -Gruppen.

1.9. Synthesen der Chlorazoverbindungen

1.9.1. Allgemeines Verfahren:^{387,488,612)}

In eine Lösung von Ketazin bzw. Hydrazin in absol. Petrolether wurde unter Kühlung auf -60 °C solange Chlor eingeleitet, bis anhaltende Gelbfärbung einen Chlorüberschuß anzeigte (30 min). Der Überschuß wurde mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Der Petrolether wurde abdestilliert, kristalliner Rückstand aus Petrolether umkristallisiert und öliger Rückstand ohne Reinigung weiter umgesetzt.

1.9.2. 2,2'-Dichlor-2,2'-azobutan^{387,488,612)}



0.21 mol (30 g) Butanonazin (1.6.3.) wurden in 100 ml absol. Petrolether umgesetzt.

Ausbeute: 42.4 g gelbes Öl (91 %) Lit. ³⁸⁷⁾ 80 %

IR (Film): keine $\text{C}=\text{N}$ -Bande mehr.

UV: λ_{max} = 360 nm (CH_2Cl_2), 365 nm (EtOH)

(Lit. UV (Cyclohexan) ⁴⁸⁸): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 365 nm (26.8)

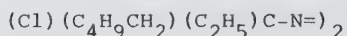
NMR (CDCl_3): τ = 7.79 und 7.81 (q, CH_2), 8.20 und 8.22

(s, CH_3), 9.00 und 9.02 (t, CH_3).

$n_D^{21} = 1.4539$

Die Azoverbindung konnte säulenchromatographisch (Aluminium-oxid neutral oder Kieselgel, absol. Petrolether oder CH_2Cl_2 , Kühlung mit Eiswasser) nicht gereinigt werden. Es trat jeweils Zersetzung auf.

1.9.3. 3,3'-Dichlor-5,5'-dimethyl-3,3'-azohexan ³⁸⁷)

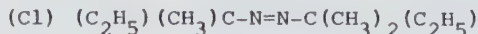


0.41 mol (103.6 g) 5,5-Dimethyl-3-hexanonazin (1.6.4.) wurden in 150 ml absol. Petrolether umgesetzt.

Ausbeute: 53.7 g (40 %) Lit. ³⁸⁷) 45 %.

Schmp. 36 °C Lit. ³⁸⁷) 36 °C.

1.9.4. 2-Chlor-2'-methyl-2,2'-azobutan

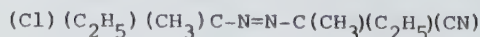


51 mmol (8 g) Butanon-tert.-pentyldiazon (1.8.6.) wurden in 50 ml absol. Petrolether umgesetzt.

Ausbeute: 7.5 g (80 %) Öl

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 359$ nm

1.9.5. 2-Chlor-2'-cyan-2,2'-azobutan



60 mmol(10 g) Butanon-N'-2-cyan-2-butylhydrazon (1.8.3.)

wurden in 50 ml absol. Petrolether umgesetzt.

Ausbeute: 5.5 g (46 %)

Schmp. ca. -30°C

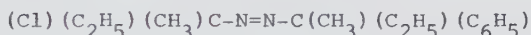
IR (Film): 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 354\text{ nm}$ Lit. ⁴⁵) (CH_3CN) 348 nm

2-Chlor-2'-cyan-2,2'-azopropan

NMR (CCl_4): $\tau = 7.93$ (q, CH_2), 8.21 (s, CH_3), 8.38 (s, CH_3), 9.00 (t, CH_3).

1.9.6. 2-Chlor-2'-phenyl-2,2'-azobutan



a) in Petrolether

92 mmol(20 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butyl-hydrazon (1.8.5.)

wurden in 400 ml absol. Petrolether umgesetzt. Aufgrund der leichten Zersetzlichkeit des Produktes wurde sofort weiter umgesetzt. Die große Lösungsmenge war bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Hydrazons und der Chlorazoverbindung in Petrolether. Versuche, die Chlorazoverbindung in kristalliner Form zu isolieren, scheiterten an ihrer leichten Zersetzlichkeit (a) Einengen der Lösung und Umkristallisieren des Niederschlags aus Petrolether, b) Lösen des Niederschlags in CH_2Cl_2 und Fällen mit Petrolether). Bei Temperaturen von -20 bis -30°C trat bereits bei der Chloreinleitung Zersetzung ein.

b) in CH_2Cl_2

63 mmol (13.7 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butyl-hydrazon wurden in 100 ml absol. CH_2Cl_2 umgesetzt.

Ausbeute: 14.4 g (91 %)

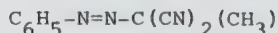
UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$

c) ohne Lösungsmittel

46 mmol (10 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butyl-hydrazon wurden mit 56 mmol (4 g, 5 ml) Chlor umgesetzt. Nach 30 min Nachreaktion wurde wie beschrieben aufgearbeitet und sofort weiter umgesetzt.

1.10, Synthese der Azoverbindungen

1.10.1. Phenylazo-2-methylpropandinitril



1.10.1.1. Methylmalonsäurediethylester 466)

2.0 mol (320 g) Malonsäurediethylester wurden zu einer Lösung von 2.0 mol (46 g) Natrium in 1 l absol. Ethanol gegeben. 2.1 mol (298 g) Methyljodid wurden unter Rühren in 4 h zugetropft. Nach vollständiger Methyljodid-Zugabe reagierte die orange gefärbte Lösung neutral. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit 650 ml Wasser / 10 ml konz. Salzsäure versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach-

einander mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser und mit 30 ml 2 N Salzsäure gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 279.8 g (80 %) Lit. ⁴⁶⁶⁾ 79 - 83 %

Sdp. 82 - 85 °C/11 Torr Lit. ⁴⁶⁶⁾ 96 °C/16 Torr

$n_D^{32} = 1.4078$

NMR (CCl_4): $\tau = 5.82$ (q, CH_2), 6.62 (q, CH), 8.66 (d, CH_3), 8.76 (t, CH_3)

GC: SE 30, 15 %, 1 m, 110 °C, 5.6 min.

1.10.1.2. Methylmalonsäurediamid ⁴⁶⁷⁾

Eine Mischung aus 1.6 mol (279.8 g) Methylmalonsäurediethylester und 8 mol (500 ml) konz. Ammoniak wurde 2 d gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus dem Filtrat durch Extraktion mit dreimal je 100 ml Ether weiteres Produkt isoliert. Die vereinigten Produkte wurden aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 76.5 g (41 %) Lit. ^{444, 467)} keine Angabe

Schmp. 215 - 216 °C Lit. ⁴⁶⁷⁾ 216 - 217 °C

1.10.1.3. Methylmalonsäuredinitril ^{444, 468)}

0.66 mol (76.5 g) Methylmalonsäurediamid wurden mit 0.53 mol (109.3 g) Phosphorpentachlorid im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Das Produkt ging bei 110 - 115 °C/30 Torr (Lit. ⁴⁴⁴⁾ 90 °C/16 Torr) über und wurde in der Vorlage fest.

Ausbeute: 30.6 g (58 %) farblose Kristalle Lit. ⁴⁴⁴⁾ 67 %

Schmp. 35 - 36 °C Lit. ⁴⁴⁴⁾ 37.5 °C

NMR (CDCl₃): τ = 6.10 (q, CH), 8.20 (d, CH₃)

GC: SE 30, 15 %, 1 m, 110 °C, 5.5 min

Ein Ansatz mit 0.49 mol (57.3 g) Methylmalonsäurediamid und 1.08 mol (153.0 g) Phosphorpentoxid ergab 19.0 g (48 %) Produkt.

1.10.1.4. Phenylazo-2-methylpropandinitril ^{444, 449)}

Eine Lösung von 41 mmol (2.8 g) Natriumnitrit in 25 ml Wasser wurde unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 41 mmol (3.8 g) Anilin in 40 ml Wasser / 1 ml konz. Salzsäure getropft. Nach 30 min Nachreaktion wurde nacheinander mit 38 mmol (3.0 g) Methylmalonsäuredinitril in 20 ml Ethanol und 0.19 mol (15.8 g) Natriumacetat in 40 ml Wasser versetzt und 1 h gerührt. Nach Extraktion mit Chloroform (dreimal je 50 ml), Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abziehen des Chloroforms wurde das zurückbleibende Öl in 40 ml Ethanol gelöst, mit 10 ml 40 %iger wäßriger Natriumhydroxid-Lösung versetzt und auf 100 ml Wasser gegeben. Das ausgeschiedene dunkelrote Öl wurde abgetrennt und getrocknet.

Ausbeute: 4.6 g (68 %) Lit. ⁴⁴⁹⁾ 76 %

Zur weiteren Reinigung wurde mehrmals an Kieselgel mit absol. Petrolether (30 - 50 °C) chromatographiert (Kühlmantelsäule). Als Nebenprodukt der Umsetzung konnte unter diesen Bedingungen Azobenzol ($\lambda_{\max}$ (CH₂Cl₂) = 440 nm) abgetrennt werden.

Ausbeute: 2.7 g (39 %) dunkelgelbes Öl.

Lit. 444, 449) dunkelgelbes Öl, 454) gelbe Kristalle mit Schmp. 23 °C.

Die Substanz ist sehr luft- und lichtempfindlich⁴⁶⁵).

IR (Film): 2250 cm⁻¹ (C≡N), schwache Bande, 1587 cm⁻¹ (wahrscheinlich eine Valenzschwingung des Aromatenskeletts).

UV (EtOH): λ_{max} (ε) = 382 nm (276)

Lit. 444) (CH₃OH): N=N-Bande wird durch Absorption bei ca. 290 nm überdeckt. Lit. 454) λ_{max} (ε) = 380 nm (279), Lösungsmittel nicht angegeben, vermutlich Benzol.

NMR (CCl₄): τ = 1.90 - 2.57 (m, C₆H₅), 7.87 (s, CH₃).

Analyse: C₁₀H₈N₄ (184.2) Ber. C 65.20 H 4.38 N 30.42

Gef. C 65.00 H 4.66 N 30.42

MS (70 eV, 60 μA, 3 kV): m/e (R.I.) = 183 (M⁺ - 1, <1), 182 (<1), 156 (3), 153 (3), 141 (10), 106 (4), 105 (28)^{a)}, 104 (4), 103 (4), 94 (4), 93 (5), 91 (11), 80 (17), 79 (21)^{b)}, 78 (43), 77 (100)^{c)}, 76 (6), 74 (3), 65 (8), 64 (3), 63 (4), 55 (5), 54 (4), 53 (14), 52 (24), 51 (33)^{d)}, 50 (12), 44 (6), 43 (5), 42 (3), 41 (5), 40 (4), 39 (17), 38 (6), 37 (3).

a) C₆H₅N₂⁺, c) C₆H₅⁺ b) (H₃C)(NC)₂C⁺ d) [C₆H₅-C₂H₂]⁺

metastabile Peaks: 56.5, 105 → 77

33.8, 77 → 51

1.10.2. 2-Phenylazo-2-cyanbutan⁴⁴⁴⁾

1.10.2.1. 2-Phenylhydrazo-2-cyanbutan

0.12 mol (19.8 g) Butanonphenylhydrazon (1.8.1.) wurden in 15 ml wasserfreier Blausäure gelöst und mit einem Tropfen Salzsäure 4 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die überschüssige Blausäure wurde abdestilliert.

IR (CCl_4): 3310, 3262 (NH), 2223 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

NMR (CCl_4): τ = 2.63 - 3.47 (m, C_6H_5), 4.38 - 4.61 (scheinbares d, NH), 6.06 - 6.31 (scheinbares d, NH), 8.04 - 8.49 (m, CH_2), 8.64 (s, CH_3), 8.95 (dt, CH_3).

1.10.2.2. 2-Phenylazo-2-cyanbutan

0.12 mol (22.1 g) Hydrazin wurden in 300 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren und Eiskühlung portionsweise mit einer Lösung von 0.25 mol (83 g) Kaliumhexacyanoferrat (III) und 0.25 mol (14 g) Kaliumhydroxid in 500 ml Wasser versetzt (in einem weiteren Ansatz wurde mit Erfolg eine ammoniakalische Lösung eingesetzt: 25 mmol (8.3 g) Kaliumhexacyanoferrat (III) und 7 ml konz. Ammoniak in 65 ml Wasser). Nach 2 h Nachreaktion wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde mehrmals an neutralen Aluminiumoxid (oder Kieselgel) mit absol. Petroether chromatographiert (Kühlmantelsäule). Die Azoverbindung ist sehr luft- und lichtempfindlich⁴⁶⁵⁾.

Ausbeute: 17.4 g (80 %) gelbes Öl Lit.⁴⁴⁴) keine Angabe
 IR (Film): 2225 (C≡N), 1583 cm⁻¹ (wahrscheinlich eine Valenzschwingung des Aromatenskeletts).

UV (EtOH): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 392 \text{ nm} (191.7)$

Lit.⁴⁴⁴) (CH₃OH): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 387 \text{ nm} (195 \pm 6)$

NMR (CDCl₃): $\tau = 2.06 - 2.62$ (m, C₆H₅), $7.58 - 8.05$ (dq, CH₂),
 8.26 (s, CH₃), 8.94 (dt, CH₃)

Analyse: C₁₁H₁₃N₃ (187.2) Ber. C 70.56 H 7.00 N 22.44

Gef. C 70.86 H 7.17 N 22.68

MS (70 eV, 60 μ A, 1.8 kV, Temperatur-Probe 150 °C):

m/e (R.I.) = 188 (M⁺+1, <1), 187 (M⁺, <1), 144 (6), 106 (3),
 105 (44)^{a)}, 104 (3), 78 (10), 77 (100)^{b)}, 51 (15)^{c)}, 50 (3),
 39 (3).

metastabile Peaks: 56.5, 105 $\rightarrow$ 77

33.8, 77 $\rightarrow$ 51

a) C₆H₅N₂⁺, b) C₆H₅⁺, c) [C₆H₅-C₂H₂]⁺

1.10.3. 2-Benzoylazo-2-cyanbutan



1.10.3.1. 2-(N'-Benzoylhydrazo)-2-cyanbutan⁴⁸²)

Die Lösungen von 0.26 mol (11.2 g) Natriumcyanid in 110 ml Wasser, 0.23 mol (16.4 g) Butanon in 65 ml Dioxan und 0.15 mol (20.0 g) Benzoesäurehydrazid in 200 ml Wasser / 160 ml Ethanol wurden zusammengegeben und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde viermal mit je 250 ml Chloroform

extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 23.6 g (74 %)

Mit je 0.7 mol Natriumcyanid, Butanon und Benzoesäurehydrazid betrug die Ausbeute 62 %. Lit. 482) 61 %.

Schmp. 105 °C Lit. 482) 103 - 104 °C.

IR (KBr): 3278 mit sh bei 3240 (NH), 2222 (C≡N), 1658 cm⁻¹ (C=O). Bei 3410 cm⁻¹ breite Bande, vermutlich von H₂O, wird in Lit. 338, 482) NH zugeordnet.

NMR (CDCl₃): τ = 2.01 - 2.59 (m, C₆H₅, NH bei 2.17), 4.71 (NH, breit, scheinbares d), 7.95 - 8.36 (m, CH₂), 8.48 (s, CH₃), 8.85, (dt, CH₃).

1.10.3.2. 2-Benzoylazo-2-cyanbutan^{338, 482)}



a) 45 mmol (20 g) Bleitetraacetat (eisessigfeucht, Fa. MERCK) in 300 ml absol. CH₂Cl₂ wurden bei -20 °C zu 69 mmol (15 g) Hydrazoverbindung in 300 ml absol. CH₂Cl₂ getropft. Die gelbe Lösung wurde noch 30 min gerührt und anschließend mehrmals mit Eiswasser, mit kaltgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mehrmals bei -10 °C (Eiswasser / Natriumchlorid-Lösung) an Kieselgel mit absol. CH₂Cl₂ chromatographiert. Das zähflüssige Rohprodukt wurde vor dem Auftragen auf die Säule

mit wenig absol. CH_2Cl_2 verdünnt. Auf der Säule verblieb ein farbloser, kristalliner Rückstand (ca. 0.5 g), der aus Ethanol umkristallisiert, einen Schmp. von 235°C unter Zersetzung aufwies (Zerfallsprodukt?).

Ausbeute: 3.7 g (38 %) gelbes Öl, nach 3 Wochen Lagerung bei -25°C Kristalle mit Schmp. $8 - 9^\circ\text{C}$.

Wurde die chromatographische Reinigung nur bei Wasserkühlung (ca. 10°C) an neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel durchgeführt, so trat teilweise Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

IR (Film): 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1553 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$)

UV (Ethylbenzol): λ_{max} (ϵ) = 404 nm (41.7)

Lit. ⁴⁸²⁾ 2-Benzoylazo-2-cyan-propan: UV (Cyclohexan):

λ_{max} (ϵ) = 404 nm (49)

NMR (CDCl_3): τ = $1.90 - 2.67$ (m, C_6H_5), $7.54 - 8.00$ (m, CH_2), 8.18 (s, CH_3), 8.88 (t, CH_3).

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (215.3) Ber. C 66.96 H 6.09 N 19.52

Gef. C 67.14 H 6.24 N 17.82

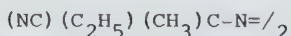
b) 5 mmol (1.1 g) Hydrazoverbindung wurden mit 8 mmol (1.1 g) wasserfreiem Natriumsulfat und 10 mmol (2.2 g) gelbem Quecksilberoxid in 50 ml absol. Benzol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein gelbbraunes Öl, das nach einigen Tagen kristallisierte. Umkristallisation aus Ether lieferte 0.5 g Hydrazoverbindung (Schmp. $102 - 103^\circ\text{C}$, IR, NMR) zurück. Das

UV (CH_2Cl_2) des Rückstands zeigte keine Azobande.

Bei Versuchen mit größeren Mengen Oxidationsmittel (bis zu 5 molarer Überschuß) und längeren Reaktionszeiten (bis zu 24 h) konnte ebenfalls keine Azoverbindung isoliert werden.

c) ⁴⁴⁴⁾ 20 mmol (4,4 g) Hydrazoverbindung in 80 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei -10°C mit einer Lösung von 79 mmol (25.9 g) Kaliumhexacyanoferrat (III) und 79 mmol (4.4 g) Kaliumhydroxid in 180 ml Wasser versetzt. Nach 2 h Rühren wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen der Lösung fiel ein farbloses kristallines Produkt mit Schmp. 231°C (Zersetzungsprodukt?, s. a)) an. Der Rückstand wies im UV (CH_2Cl_2) eine sehr schwache Schulter bei 400 - 410 nm (Azobande) auf. Eine chromatographische Reinigung (Kühlmantelsäule) an Kieselgel mit absol. CH_2Cl_2 cheierte, da auf der Säule Zersetzung auftrat.

1.10.4. 2,2'-Dicyan-2,2'-azobutan ⁴⁸¹⁾



0.32 mol (23.0 g) Butanon wurden mit 0.17 mol (21.8 g) Hydrazinsulfat in 200 ml und 0.34 mol (22.1 g) Kaliumcyanid in 50 ml Wasser versetzt und 4 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen

und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wurde der ölige Rückstand mit 25 ml Ethanol / 50 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 0.16 mol (25.6 g) Brom in 100 ml 50 %igem Ethanol zugetropft. Nach 1 h Nachreaktion wurde auf 500 ml Eiswasser gegeben. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 22.8 g (74 %) Lit. ⁴⁸¹) 79 % (bez. auf Butanon)

Schmp. 48 °C (EtOH) Lit. ⁴⁸¹) 49 - 51 °C (Ether)

IR (KBr): 2238 cm⁻¹ (C≡N)

UV (EtOH): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 346.5 nm (15.5) Lit. ³¹⁰) 345 nm (11)

NMR (CCl₄): τ = 7.87 (q, CH₂), 8.32 (s, CH₃), 8.95 (t, CH₃)

Alle Signale sind aufgespalten (wahrscheinlich meso- und dl-Form).

Analyse: C₁₀H₁₆N₄ (192.3) Ber. C 62.47 H 8.39 N 29.14

Gef. C 62.43 H 8.44 N 29.12

MS (70 eV, 40 μ A, 3 kV Temperatur-Probe 70 °C):

m/e (R.I.) = 193 (M⁺+1, <1), 83 (23), 82 (100)^{a)}, 68 (17), 67 (4), 66 (4), 56 (11), 55 (100)^{b)}, 54 (58), 53 (8), 52 (5), 42 (6), 41 (22), 40 (4), 39 (16).

metastabiler Peak: 36.9, 82 $\rightarrow$ 55

a) (NC) (C₂H₅) (CH₃) C⁺ b) C₄H₇⁺

1.10.5. 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutan



1.10.5.1. ausgehend von Butanon-1-adamantylhydrazon

a) 2-(N'-1-Adamantylhydrazo)-2-cyanbutan

23 mmol (5 g) Butanon-1-adamantylhydrazon (1.8.8.) wurden mit 20 ml Blausäure 2 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde die überschüssige Blausäure abdestilliert und der Rückstand weiter umgesetzt.

Schmp. 149 - 160 °C

IR (KBr): 3310, 3165 (sehr schwach, NH?), 2224 cm^{-1} (schwach, $\text{C}\equiv\text{N}$),

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (247.4) Ber. C 72.83 H 10.19 N 16.99

Gef. C 72.59 H 9.57 N 16.64

b) 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutan

16 mmol (4 g) Hydrazoverbindung wurden in 40 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und mit 92 mmol (20 g) gelbem Quecksilberoxid 2 d bei Raumtemperatur gerührt ²⁴⁾. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mehrmals an Kieselgel mit absol. CH_2Cl_2 chromatographiert (Kühlmantelsäule).

Ausbeute: 1.8 g (43 %) farblose Kristalle

Schmp. 89 - 90 °C

IR (KBr): 2224 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 355 nm (19.4) Lit. ²⁴⁾ 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanpropan: λ_{max} (ϵ) = 358 nm (17.5); keine Angabe des

Lösungsmittels, vermutlich Benzol.

NMR (CDCl_3): τ = 7.58 - 7.97 (m, 3 β -H), 8.09 - 8.37 (m, 12 α - und γ -H), 8.46 (s, CH_3), 9.02 (t, CH_3), aus Integration und 1 Signal bei 8.05: Zentrum des CH_2 -m bei 7.98.

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (245.4) Ber. C 73.42 H 9.45 N 17.13

Gef. C 73.30 H 9.74 N 17.14

MS (70 eV, 60 μA , 3 kV, Temperatur-Probe 85 $^{\circ}\text{C}$):

m/e (R.I.) = 244 ($\text{M}^+ - 1$, <1), 136 (14), 135 (100)^{a)}, 107 (10), 94 (3), 93 (28), 92 (5), 91 (9), 81 (10), 80 (4), 79 (37), 78 (3), 77 (12), 69 (4), 67 (16), 66 (3), 65 (4), 55 (16), 54 (6), 53 (8), 41 (23), 39 (12), 28 (16), 27 (7), 26 (12).

a) $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$. Der weitere Zerfall zu den Fragmenten mit den Massenzahlen 107, 93, 81, 79, 67 und 41 wurde bei mehreren Adamantylazoverbindungen gefunden⁵³⁶⁾

1.10.5.2. ausgehend von 1-Adamantylhydrazin²⁴⁾

a) Butanoncyanhydrin⁶¹³⁾

1 mol (49 g) Natriumcyanid wurde in 120 ml Wasser gelöst und mit 1.2 mol (86.4 g) Butanon versetzt. 0.85 mol (200 ml) 35 %-ige Schwefelsäure wurden unter Rühren und Eiskühlung so zuge- tropft, daß die Innentemperatur nicht über 5 $^{\circ}\text{C}$ stieg. Nach üblicher Aufarbeitung wurde unter Zusatz von 1 g Chloressig- säure destilliert.

Ausbeute: 83.1 g (84 %) Lit. ^{613, 514)} 50 %, 80 %.

Sdp. 84 $^{\circ}\text{C}$ /15 Torr Lit. ⁶¹³⁾ Sdp. 90 $^{\circ}\text{C}$ /20 Torr

n_D^{20} = 1.4146 Lit. ⁶¹³⁾ n_D^{20} = 1.4151

Wurde statt Schwefelsäure Essigsäure eingesetzt⁶¹⁴), so sanken die Ausbeuten auf 72 - 76 %. (Lit. ⁶¹⁴) 50 %).

b) 3 g Produkt der Umsetzung von 1-Adamantylbromid mit Hydrazin (1.7.3.) wurden mit 121 mmol (12 g) Butanoncyanhydrin (a) 2 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit 46 mmol (10 g) gelbem Quecksilberoxid 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 10 ml Methanol gelöst. Bei -60 °C wurden 0.6 g farblose Kristalle mit Schmp. 81 °C erhalten.

IR und UV wiesen auf unvollständige Umsetzung hin.

IR (KBr): 1645 cm⁻¹ (C=N)

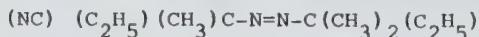
UV (CH₂Cl₂): schwache Bande bei 355 nm (N=N), starke Bande bei 286 nm (C=N).

Daraufhin wurde mit Methylenchlorid als Laufmittel dünnschichtchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 0.3 g (5 % bez. auf 1-Adamantylbromid)

Schmp. 89 °C.

1.10.6. 2-Cyan-2'-methyl-2,2'-azobutan ²⁴)



a) ²⁴) 87 mmol (8.9 g) tert.-Pentylhydrazin (1.7.1.) wurden unter Luftausschluß mit 0.1 mol (9.9 g) Butanoncyanhydrin (1.10.5.2.) versetzt. Nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur wurde

das überschüssige Butanoncyanhydrin unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 100 ml 15 %iger Salzsäure versetzt. Bei -5°C wurden 14 g Brom zugetropft. Nach 1 h Nachreaktion wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die Etherphasen wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Ausbeute: 10.8 g (68 %)

Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmalige Chromatographie (Kühlmantelsäule) an Kieselgel mit absol. Petrolether.

Ausbeute: 5.1 g (34 %) hellgelbes Öl.

IR (Film): 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

UV (EtOH): $\tau_{\text{max}} (\epsilon) = 357\text{ nm (11.1)}$ Lit. ²⁴⁾ 2-Cyan-2'-methyl-2,2'-azopropan: keine Angabe des Lösungsmittels, vermutlich $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 360\text{ nm (18.7)}$. Benzol.

NMR (CCl_4): $\tau = 7.64 - 8.43$ (m, 2CH_2), 8.44 (s, CH_3), 8.83 (s, 2CH_3), $8.84 - 9.29$ (m, 2CH_3).

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (181.3) Ber. C 66.25 H 10.57 N 23.18

Gef. C 66.27 H 10.73 N 23.01

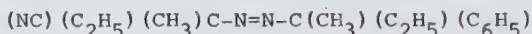
MS (70 eV, 300 μA , 8 kV, Temperatur-Probe 150°C):

m/e (R.I.) = 153, 152 (<1), 138 (3), 135 (4), 124 (7), 109 (3), 107 (6), 97 (3), 96 (4), 95 (5), 83 (24), 82 (23), 81 (9), 72 (7), 71 (46)^{a)}, 70 (32), 69 (9), 68 (15), 66 (3), 57 (29), 56 (17), 55 (100)^{b)}, 54 (24), 53 (10), 51 (3), 43 (55), 42 (41), 41 (45), 40 (3), 39 (21), 32 (4).

a) $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, b) C_4H_7^+ .

b) 3.0 g aus (1.8.7.) (72 % Butanon-tert.-pentylhydrazon) wurden mit 10 ml wasserfreier Blausäure und 2 Tropfen konz. Salzsäure 15 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abziehen der überschüssigen Blausäure wurde der Rückstand (3.8 g) mit 50 ml Ethanol / 10 ml konz. Salzsäure versetzt und bei -5°C wurden 3 g Brom in 20 ml 50 %igem Ethanol zugetropft. Nach 1 h Nachreaktion wurde wie a) aufgearbeitet.
Ausbeute: 0.5 g (20 %)

1.10.7. 2-Cyan-2'-phenyl-2,2'-azobutan



48 mmol (10.5 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butyl-hydrazon (1.8.5.) wurden mit 10 ml wasserfreier Blausäure und 1 Tropfen konz. Salzsäure 8 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Abziehen der überschüssigen Blausäure wurde der Rückstand IR-spektroskopisch untersucht.

IR (Film): 3270 (NH), 2222 cm^{-1} (C≡N),

Der Rückstand wurde in 90 ml Ethanol / 15 ml konz. Salzsäure gelöst. Bei -5°C wurden 50 mmol (8 g) Brom in 50 ml 50 %igem Ethanol zugetropft. Nach 1 h Nachreaktion wurde wie (1.10.6.) aufgearbeitet.

Ausbeute: 7.6 g (65 %) gelbes Öl.

Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmalige Chromatographie (Kühlmantelsäule) an Kieselgel (oder neutralem Aluminiumoxid) zunächst mit absol. Petrolether und anschließend mit

absol. Petrolether / absol. CH_2Cl_2 1:4.

Ausbeute: 4.6 g (39 %)

IR (Film): 2222 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 360 nm (28.0)

NMR (CCl_4): τ = 2.41 - 2.89 (m, C_6H_5), 7.70 - 8.22 (m, 2CH_2), 8.43 und 8.48 (s, CH_3), 8.57 (s, CH_3), 8.80 - 9.43 (m, 2CH_3).

MS (70 eV, 50 μA , 3 kV, Temperatur-Probe 70°C):

m/e (R.I.) = 247 ($\text{M}^+ + 3$, <1), 244 ($\text{M}^+ + 1$, <1), 134 (8), 133 (66)^{a)}, 118 (3), 117 (7), 115 (5), 105 (16), 103 (6), 92 (8), 91 (100)^{b)}, 79 (3), 78 (4), 77 (10), 65 (3), 55 (24)^{c)}, 54 (3), 53 (3), 51 (5), 43 (4), 41 (4), 39 (6).

metastabiler Peak: 62.3; 82 nur (2)

a) $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}^+$, b) C_7H_7^+ , c) C_4H_7^+

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (243.3) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27

Gef. C 73.52 H 9.06 N 16.84

1.10.8. 2,2'-Diphenyl-2,2'-azobutan 179,476)



5 ml Iodpentafluorid und 18 ml Pyridin wurden in 100 ml absol. CH_2Cl_2 bei -20°C gelöst und 0.1 mol (15 g) 2-Phenyl-2-butylamin (1.3.2.) in 20 ml absol. CH_2Cl_2 langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde in 15 min auf 0°C gebracht und noch 1 h gerührt. Unter Eiskühlung wurde mit Wasser hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische wurde nachein-

ander mit Wasser, 1 N Salzsäure, 10 %iger Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde unter Kühlung mit Eiswasser an neutralem Aluminiumoxid mit absol. Petrolether chromatographiert. Bei -60°C konnten aus Ethanol hellgelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 2.35 g (16 %) Lit. ⁴⁷⁶⁾ 20 %

Schmp. 28°C Lit. ⁴⁷⁶⁾ gelbes Öl

IR (KBr): die erwarteten aliphatischen und aromatischen Banden

UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 372 nm (31.4)

Lit. ⁴⁷⁶⁾ UV (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 375 nm (37)

NMR (CCl_4): τ = 2.48 - 2.90 (m, C_6H_5), 7.99 (q, CH_2), 8.55 (s, CH_3), 9.32 (t, CH_3).

MS (70 eV, 30 μA , 3 kV, Temperatur-Probe 70°C):

m/e (R.I.) = 297 ($\text{M}^+ + 3$, <1), 295 (<1), 134 (13), 133 (100)^{a)}, 132 (13), 131 (3), 121 (3), 118 (6), 117 (18)^{b)}, 116 (3), 115 (7), 105 (21)^{c)}, 103 (7), 92 (8), 91 (97)^{d)}, 79 (3), 78 (6), 65 (4), 55 (20)^{e)}, 51 (6), 43 (5), 39 (5).

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (294.4) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.52

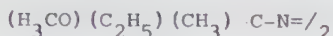
Gef. C 81.56 H 8.59 N 9.20

zu MS: metastabiler Peak: 62.3 ; 133 $\rightarrow$ 91 + 42

a) $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}^+$, b) $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}^+=\text{CH}-\text{CH}_3$, c) $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}^+\text{H}$

d) C_7H_7^+ , e) C_4H_7^+ .

1.10.9. 2,2'-Dimethoxy-2,2'-azobutan



Zu einer Lösung von 0.59 mol (13.6 g) Natrium in 200 ml absol. Methanol wurden unter Rühren bei -60°C portionsweise 0.11 mol (23.9 g) 2,2'-Dichlor-2,2'-azobutan (1.9.2.) gegeben. Die Mischung wurde 1 d bei -60°C stehengelassen. Nach zweistündiger Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt (Natriumchlorid). Die organische Phase wurde mit Ether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert.

Ausbeute: 5.7 g (25 %) rotgelbes Öl. Lit. ³⁰⁾ 58 % 2,2'-Dimethoxy-2,2'-azopropan. Das Produkt wurde durch mehrmalige Säulenchromatographie (Kühlmantelsäule) an Kieselgel mit absol. Petrolether / absol. CH_2Cl_2 3:1 gereinigt.

Ausbeute: 2.5 g (11 %)

IR (Film): Die erwarteten aliphatischen Banden

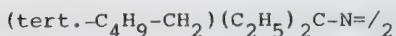
UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 383 (19.8)

NMR (CCl_4): τ = 6.59 (s, OCH_3), 8.13 - 8.60 (m, CH_2), 8.85 (s, CH_3), 9.12 (dt, CH_3).

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (202.3) Ber. C 59.37 H 10.96 N 13.85

Gef. C 58.49 H 11.22 N 13.26

Eine Umsetzung bei 0°C und Nachreaktion bei Raumtemperatur ³⁰⁾ ergab keine Ausbeute.

1.10.10. 3,3'-Diethyl-5,5'-dimethyl-3,3'-azohexan ³⁸⁷⁾

0.11 mol (26.8 g) 3,3'-Dichlor-5,5'-dimethyl-3,3'-azohexan (1.9.3.) in 150 ml absol. Petrolether wurden unter Rühren, Eiskühlung und Stickstoff zu 0.22 mol (25.1 g, 30 ml) Aluminiumtriethyl in 50 ml absol. Petrolether getropft. Nach 2 h Nachreaktion bei Raumtemperatur wurde mit Benzol / Ethanol 1:1 und dann mit 2 n Schwefelsäure hydrolysiert, bis zwei klare Phasen entstanden. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde an neutralem Aluminiumoxid mit absol. Petrolether chromatographiert.

Ausbeute: 9.5 g (40 %) Lit. ³⁸⁷⁾ 24 %.

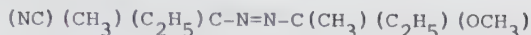
IR (Film): Das Spektrum weist die erwarteten aliphatischen Absorptionsbanden auf.

UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 376 nm (22.3)

Lit. ³⁸⁷⁾ UV (Isooktan): λ_{max} (ϵ) = 370 nm (20)

NMR (CCl_4): τ = 8.02 - 8.49 (m, 4CH_2), 8.33 (s, 2CH_2), 9.02 (s, 6CH_3), 9.26 (t, 4CH_3).

1.10.11. 2-Cyan-2'-methoxy-2,2'-azobutan



84 mmol (16.8 g) 2-Chlor-2'-cyan-2,2'-azobutan (1.9.5.) wurden mit 272 mmol (14.7 g) Natriummethylat wie unter (1.10.9.) umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 9.6 g (58 %) Lit. ⁴⁵⁾ 84 % 2-Cyan-2'-methoxy-2,2'-azopropan. Das Produkt wurde durch mehrmalige Chromatographie an Kieselgel (Kühlmantelsäule) mit absol. Petrolether gereinigt.

IR (Film): 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$)

UV (Ethylbenzol): λ_{max} (ϵ) = 368 nm (20.8)

Lit. ⁴⁵⁾ Cyclohexan 369 nm (17.7), CH_3CN 363 nm (17.4),

EtOH 362 nm (17.0) bei 2-Cyan-2'-methoxy-2,2'-azopropan

NMR (CDCl_3): τ = 6.51 (s, OCH_3), 7.91 und 8.06 (q, CH_2), 8.34 und 8.69 (s, CH_3), 8.96 und 9.06 (t, CH_3).

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (197.3) Ber. C 60.88 H 9.71 N 21.30

Gef. C 60.78 H 9.70 N 21.05

1.10.12. 2-Methoxy-2'-methyl-2,2'-azobutan



52 mmol (9.9 g) 2-Chlor-2'-methyl-2,2'-azobutan (1.9.4.) wurden mit einer Lösung von 0.39 mol (9 g) Natrium in 90 ml absol. Methanol wie (1.10.9.) umgesetzt.

Ausbeute: 4.4 g (46 %) gelbes Öl.

Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Chromatographie (Kühlmantelsäule) an Kieselgel mit absol. Petrolether.

Ausbeute: 1.1 g (12 %)

UV (EtOH): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 367.5 \text{ nm} (15.5)$

NMR (CDCl_3): $\tau = 6.59 \text{ (s, OCH}_3\text{)}, 8.08 - 8.57 \text{ (m, 2CH}_2\text{)}, 8.83 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 8.90 \text{ (s, 2CH}_3\text{)}, 9.03 - 9.67 \text{ (m, 2CH}_3\text{)}.$

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (186.3) Ber. C 64.47 H 11.90 N 15.04

Gef. C 64.16 H 11.86 N 14.77

MS (70 eV, 60 μA , 1.8 kV, Temperatur-Probe 70 $^{\circ}\text{C}$):

m/e (R.I.) = 157 (<1), 155 (<1), 128 (4), 127 (10), 99 (4), 85 (3), 72 (3), 71 (30)^{a)}, 69 (2), 53 (6), 42 (3), 41 (100)^{b)}, 40 (3), 39 (8), 37 (3).

a) $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, b) C_3H_5^+ .

1.10.13. 2-Methyl-2'-phenyl-2,2'-azobutan



46 mmol (10 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butylhydrazon (1.8.5.) wurden wie beschrieben (1.9.6.) mit Chlor umgesetzt. Der Rückstand wurde mit 50 ml absol. Petrolether versetzt. 40 ml einer 25 %igen Lösung von Aluminiumtrimethyl in n-Hexan (Fa. ALDRICH) wurden unter Rühren, Eiskühlung und Stickstoff zugetropft. Nach 2 h Nachreaktion bei Raumtemperatur wurde wie unter (1.10.10.) beschrieben mit Benzol / Ethanol 1:1 und 2 n Schwefelsäure versetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 5.8 g (55 %) gelbes Öl.

Das UV (CH_2Cl_2) des Rohproduktes zeigte keinen Hinweis auf eine Azobande. Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmalige Chromatographie (Kühlmantelsäule) an Kieselgel mit absol. Petrolether.

Ausbeute: 1.4 g (13 %)

UV (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 372 nm (26.7)

NMR (CCl_4): τ = 2.22 - 3.05 (m, C_6H_5), 7.85 - 8.60 (m, 2CH_2), 8.63 (s, CH_3), 8.82 (s, 2CH_3), 9.16 (t, CH_3), 9.13 (t, CH_3).

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (232.4) Ber. C 77.53 H 10.41 N 12.06

Gef. C 76.78 H 10.11 N 11.35

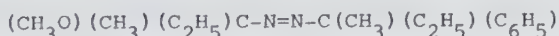
MS (70 eV, 60 μA , 1.8 kV, Temperatur-Probe 70 $^\circ\text{C}$):

m/e (R.I.) = 235 ($\text{M}^+ + 3$, <1), 233 ($\text{M}^+ + 1$, <1), 154 (3), 134 (11), 133 (76)^{a)}, 132 (5), 118 (4), 117 (8), 115 (5), 105 (19), 103 (5), 92 (8), 91 (100)^{b)}, 79 (3), 78 (4), 77 (9), 72 (3), 71 (41)^{c)}, 70 (3), 65 (3), 55 (29), 51 (5), 43 (50)^{d)}, 42 (5), 41 (12), 39 (7).

metastabiler Peak: 62.3, 133 $\rightarrow$ 91 + 42

a) $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}^+$, b) C_7H_7^+ , c) $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, d) C_3H_7^+

1.10.14. 2-Methoxy-2'-phenyl-2,2'-azobutan



46 mmol (10 g) Butanon-N'-2-phenyl-2-butylhydrazon (1.8.5.) wurden mit 56 mmol (4 g, 5 ml) Chlor entsprechend (1.9.6.) umgesetzt. Der Rückstand wurde mit einer Lösung von 0.14 mol (7.8 g) Natriummethylat in 70 ml absol. Methanol wie (1.10.9.)

umgesetzt. Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Chromatographie (Kühlmantelsäule) an Kieselgel zunächst mit absol. Petrolether bis kein Biphenyl mehr eluiert wurde (Nebenprodukt der Hydrazon-Synthese s. 1.8.5.) und anschließend mit absol. Petrolether / absol. CH_2Cl_2 4:1.

Ausbeute: 2.5 g (28 %) rotgelbes Öl

UV (Ethylbenzol): λ_{max} (ϵ) = 380 nm (30.0)

NMR (CCl_4): τ = 2.59 - 2.94 (m, C_6H_5), 6.63 (s, OCH_3), 8.24 - 8.54 (m, 2CH_2), 8.61 (s, CH_3), 8.83 (s, CH_3), 9.12 (t, CH_3), 9.29 (t, CH_3).

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (248.4) Ber. C 72.54 H 9.74 N 11.28

Gef. C 72.77 H 9.64 N 11.11

1.10.15. Versuche zur Darstellung von 2-Triphenylmethylazo- 2-phenylbutan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$

Im folgenden werden die erfolglosen Versuche einer Umsetzung von Tritylchlorid (1.7.5.1.) mit 2-Phenyl-2-buthylhydrazin (1.7.2.) beschrieben. Die Reaktionsprodukte wurden jeweils IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Aufarbeitungen wurden sofort nach der Umsetzung und so weitgehend wie möglich unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

- a) ^{404,497,499)} Eine Lösung von 21mmol (3.5 g) Hydrazin (1.7.2.) und 11mmol (3.0 g) Tritylchlorid in 20 ml absol. Ether wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von

Unlöslichem wurde zur Trockne eingeeengt (zuletzt unter Ölpumpenvakuum). 2.5 g Tritylchlorid (Schmp. 110°C) Lit. 607) 114°C) wurden durch Umkristallisation aus Benzol zurückerhalten. 0.5 g in Benzol unlöslicher Rückstand konnte nicht identifiziert werden.

- b) 498) Eine Lösung von 31 mmol (5,1 g) Hydrazin und 20 mmol (5.5 g) Tritylchlorid in 400 ml absol. Ether / 10 ml absol. Pyridin wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben.
- c) 500) Eine Lösung von 55 mmol (9 g) Hydrazin und 28 mmol (8 g) Tritylchlorid wurden in 100 ml absol. Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie a).
- d) Eine Lösung von 30 mmol (4.9 g) Hydrazin und 15 mmol (4.2 g) Tritylchlorid in 30 ml absol. Toluol und 8 ml absol. Pyridin wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung gelber öliger Rückstand.
- e) Ansatz wie d), Lösungsmittel Dioxan. Gelber öliger Rückstand, der sich beim Stehenlassen langsam unter Braunfärbung zersetzte. Jedoch kein Hinweis auf Umsetzung.
- f) Ansatz wie d), Lösungsmittel 50 ml absol. Pyridin.
- g) 117) Eine Lösung von 24 mmol (4.0 g) Hydrazin, 24 mmol (6.7 g) Tritylchlorid und 74 mmol (7.5 g) Triethylamin in 150 ml absol. Tetrahydrofuran wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt.

Ohne weitere Reinigung wurden 15 ml wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2 ml 30 %iges H_2O_2 zugegeben und 3 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem zurückbleibenden gelben Öl wurden bei 0°C aus Ethanol / Petrolether (1:1) 3.2 g farblose Kristalle mit Schmelzbereich $135 - 145^\circ\text{C}$ (unter Bläschenbildung) erhalten. Kein spektroskopischer (IR, NMR, UV) Hinweis auf eine Azoverbindung.

1.10.16. Vorversuch zur Darstellung von 2-Triphenylmethylazo-2-cyanbutan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CN})$

Eine Lösung von 19 mmol (5.3 g) Tritylchlorid (1.7.5.1.) in 20 mmol (1.7 g) Butanonhydrazon (1.8.9.) und 10 ml absol. Ether wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Ethers wurde der farblose Rückstand ohne weitere Reinigung mit 0.35 mol (9.5 g) Blausäure in verschlossenem Kolben 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die überschüssige Blausäure wurde abdestilliert.

IR des Rohprodukts (KBr): 3275 (Schulter, NH?), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), keine $\text{C}=\text{N}$ -Bande.

NMR (CDCl_3): $\tau = 2.48 - 2.92$ (m, C_6H_5), $6.36 - 6.48$ (NH, breit) $8.10 - 8.50$ (m, CH_2), 8.59 (s, CH_3), 8.96 (t, CH_3).

Integration 20:0.7:(2):2.5:3.2

berechnet 15:1:2:3:3

Das Rohprodukt (3.5 g) wurde in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 14 mmol (3 g) frisch gefälltem Quecksilberoxid versetzt und

2 d in verschlossenem Kolben bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in Methanol unlösliche Teil des Rückstands abgetrennt.

Ausbeute: 1.5 g (farblos) mit Schmelzbereich 80 - 115 °C.

NMR (CDCl_3): τ = 2.45 - 2.90 (m, C_6H_5), 7.69 - 8.15 (m, CH_2), 8.31 und 8.34 (s, CH_3), 8.95 (t, aufgespalten, CH_3)

Integration: 24.2 : 8, berechnet 15:8

Das UV-Spektrum (CH_2Cl_2) des Rohprodukts und die Eluate einer chromatographischen Reinigung (Kühlmantelsäule, Kieselgel) mit absol. Petrolether oder absol. CH_2Cl_2 als Laufmittel zeigten im Bereich 500 - 360 nm keinen Hinweis auf eine N=N-Bande.

2. KINETISCHE MESSUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSPARAMETER

2.1. Reinigung von Ethylbenzol

Ethylbenzol wurde zum Entfernen ungesättigter Anteile solange mit konz. Schwefelsäure gerührt, bis die Säure nach mehrmaligem Erneuern farblos blieb. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde über Natrium unter nachgereinigtem Stickstoff an einer Silbermantel-Kolonne (150 cm) fraktioniert.

Sdp. 135 - 136 °C Lit. 615) 136.1 °C.

2.2. Beispiel einer kinetischen Messung und Auswertung der Meßdaten

168.7 mg 2,2'-Dicyan-2,2'-azobutan wurden in 10 ml Ethylbenzol gelöst ($8.77 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Eine 0.5 cm Küvette wurde mit dieser Lösung gefüllt. Die Messung wurde nach der direkten Methode (A 3.1.2.) im vorher auf 97.2 ± 0.1 °C thermostatisierten Aluminiumblock bei 346 nm durchgeführt. Aus dem erhaltenen Diagramm wurden alle 2 min die Extinktionen abgelesen.

Mit $E_o = 0.671$ und $E_{oo} = 0.040$ errechneten sich die folgenden Werte:

min	E	$\ln \frac{E_o - E_{oo}}{E - E_{oo}}$
2	0.627	0.0723
4	0.584	0.1484
6	0.547	0.2188
8	0.510	0.2946
10	0.478	0.3651
12	0.449	0.4336
14	0.420	0.5071
16	0.394	0.5780
18	0.370	0.6482
20	0.349	0.7140
22	0.328	0.7843
24	0.307	0.8601
26	0.290	0.9258
28	0.273	0.9963

Diese kinetische Messung ist in Abb. 45 graphisch dargestellt.

Aus den angegebenen Werten ergab sich folgender k_1 -Wert:

T (°C)	k_1 (s ⁻¹)	$\frac{1}{t}$ (s ⁻¹)	%	r	n	HWZ (min)
97.2	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-6}$	0.3	0.99994	15	20

Die Auswertung der Kinetiken bei anderen Temperaturen wurde analog durchgeführt.

T (°C)	k_1 (s ⁻¹)	τ (s ⁻¹)	%	r	n	HWZ (min)
92.35	$3.30 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-6}$	0.5	0.99987	14	35
82.7	$1.04 \cdot 10^{-4}$	$8.18 \cdot 10^{-7}$	0.8	0.99966	14	111
73.05	$3.18 \cdot 10^{-5}$	$1.21 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99994	10	363

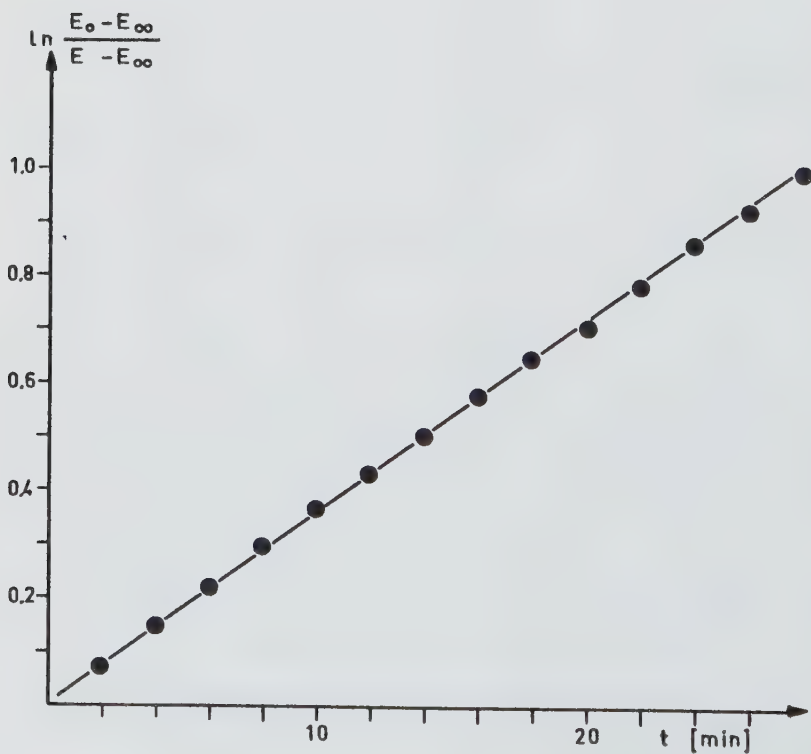


Abb. 45 Thermolyse des 2,2'-Dicyan-2,2'-azobutans in Ethylbenzol bei 97.2 °C

Aus den jeweiligen Wertepaaren k_1 und T berechneten sich folgende Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger = 30.05 \pm 0.23 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 7.4 \pm 0.6 \text{ e.u.}$$

$$r = -0.99994$$

Das dazugehörige EYRING-Diagramm zeigt Abb. 46.

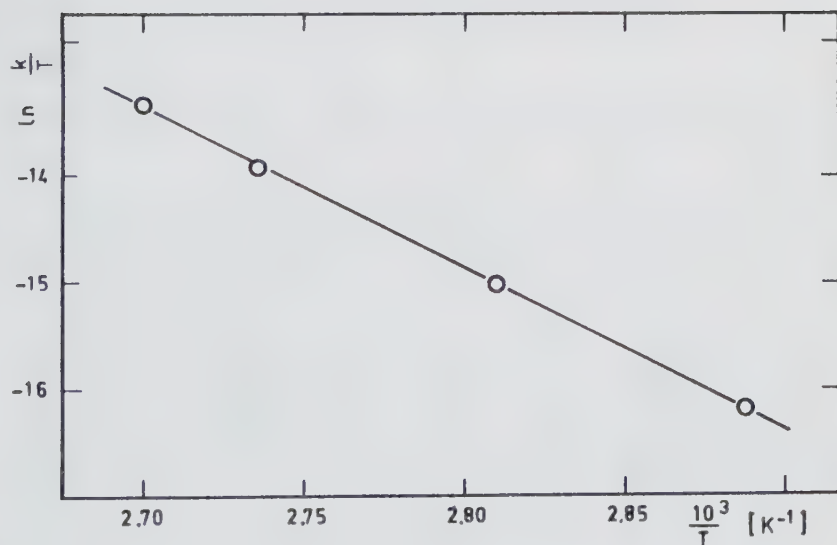
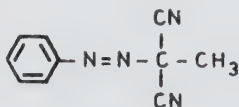


Abb. 46 Eyring-Diagramm für die Thermolyse von 2,2'-Dicyan-2,2'-azobutan in Ethylbenzol

2.3. Meßergebnisse

Die für die Azoverbindungen tabellarisch zusammengefaßten Meßergebnisse enthalten folgende Angaben:

T in °C, k_1 in s^{-1} , Standardabweichung $\pm$ in s^{-1} und %, r $\equiv$ Korrelationskoeffizient, n = Zahl der Meßpunkte, Halbwertszeit (HWZ) in min, $\Delta H^\ddagger$ in kcal/mol, $\Delta S^\ddagger$ in e.u.



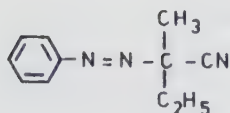
Stammlösung: 21.4 mg / 20 ml ($5.80 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

$\lambda = 380$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
77.9	$2.74 \cdot 10^{-5}$	$1.97 \cdot 10^{-7}$	0.7	0.99984	17	422
82.75	$6.12 \cdot 10^{-5}$	$2.41 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99994	10	189
87.5	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$4.34 \cdot 10^{-7}$	0.5	0.99993	11	109
92.35	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$7.77 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	11	48
97.2	$4.39 \cdot 10^{-4}$	$1.58 \cdot 10^{-6}$	0.4	0.99994	12	26

$$\Delta H^\ddagger = 36.30 \pm 1.07$$

$$\Delta S^\ddagger = 23.8 \pm 3.0 \quad r = -0.99870$$



1. Messung:

Stammlösung: 107.7 mg / 60 ml ($9.59 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

$\lambda = 392$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
161.6	$8.10 \cdot 10^{-5}$	$8.61 \cdot 10^{-7}$	1.0	0.99970	9	143
171.15	$1.92 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-6}$	0.8	0.99980	8	60
180.9	$5.13 \cdot 10^{-4}$	$6.91 \cdot 10^{-6}$	1.4	0.99937	9	23

$$\Delta H^\ddagger = 36.64 \pm 1.68$$

$$\Delta S^\ddagger = 6.3 \pm 3.8 \quad r = -0.99895$$

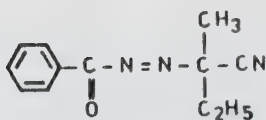
2. Messung (mit unabhängig synthetisierter Probe):

Stammlösung: 93.8 mg / 60 ml ($8.35 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
165.7	$1.29 \cdot 10^{-4}$	$3.86 \cdot 10^{-6}$	3.0	0.99732	9	90
170.2	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$2.68 \cdot 10^{-6}$	1.3	0.99937	9	58
174.5	$3.13 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-5}$	3.5	0.99583	8	37

$$\Delta H^\ddagger = 38.50 \pm 1.14$$

$$\Delta S^\ddagger = 10.7 \pm 2.6 \quad r = -0.99957$$



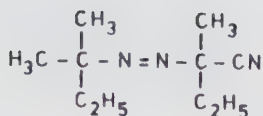
Stammlösung: 137.9 mg / 20 ml ($2.58 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

$\lambda = 404$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
68.2	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-7}$	2.7	0.99924	10	642
77.9	$6.72 \cdot 10^{-5}$	$2.74 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99992	12	172
82.7	$9.65 \cdot 10^{-5}$	$4.21 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99990	12	120
92.35	$2.76 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-6}$	0.4	0.99989	13	42
97.2	$5.24 \cdot 10^{-4}$	$3.99 \cdot 10^{-6}$	0.8	0.99974	11	22

$$\Delta H^\ddagger = 27.68 \pm 1.09$$

$$\Delta S^\ddagger = 7.0 \pm 3.0 \quad r = -0.99497$$



Stammlösung: 201 mg / 10 ml ($1.11 \cdot 10^{-1}$ mol/l)

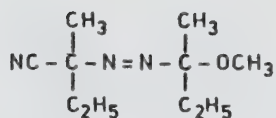
$\lambda = 358$ nm

T

77.9	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$7.77 \cdot 10^{-8}$	0.7	0.99981	11	1083
86.55	$3.58 \cdot 10^{-5}$	$1.09 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99994	14	322
91.4	$7.72 \cdot 10^{-5}$	$2.42 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	13	150
97.2	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	0.6	0.99986	10	64
102.0	$2.78 \cdot 10^{-4}$	$7.96 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99997	10	42

$$\Delta H^\ddagger = 35.57 \pm 1.30$$

$$\Delta S^\ddagger = 19.8 \pm 3.6 \quad r = -0.99801$$



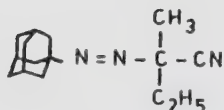
Stammlösung: 192.7 mg / 11 ml ($8.88 \cdot 10^{-1}$ mol/l)

$\lambda = 368$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
53.8	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$3.28 \cdot 10^{-8}$	0.2	0.99998	17	635
63.45	$7.19 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	13	161
73.1	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$4.21 \cdot 10^{-7}$	0.2	0.99998	14	45
82.75	$8.24 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-6}$	0.3	0.99994	12	14

$$\Delta H^\ddagger = 29.77 \pm 0.23$$

$$\Delta S^\ddagger = 10.7 \pm 0.7 \quad r = -0.99994$$



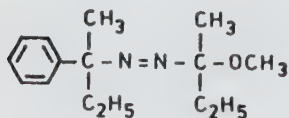
Stammlösung: 151.8 mg / 10 ml

 $(6.19 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l})$ $\lambda = 359 \text{ nm}$

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
101.0	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-7}$	1.1	0.99960	9	1066
106.0	$2.20 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99980	13	525
113.0	$5.17 \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99993	12	223
118.0	$9.68 \cdot 10^{-5}$	$7.79 \cdot 10^{-7}$	0.8	0.99981	8	119

$$\Delta H^\ddagger = 36.40 \pm 0.59$$

$$\Delta S^\ddagger = 15.7 \pm 1.5 \quad r = -0.99974$$



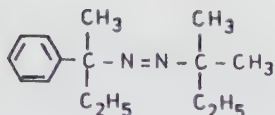
Stammlösung: 144.3 mg / 10 ml

 $(5.81 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l})$ $\lambda = 380 \text{ nm}$

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
73.1	$3.30 \cdot 10^{-5}$	$2.64 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99996	8	350
82.75	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$6.10 \cdot 10^{-7}$	0.5	0.99991	10	95
92.4	$3.88 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	0.4	0.99994	10	30
102.05	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$4.49 \cdot 10^{-6}$	0.3	0.99994	12	9

$$\Delta H^\ddagger = 31.83 \pm 0.40$$

$$\Delta S^\ddagger = 12.7 \pm 1.1 \quad r = -0.99984$$



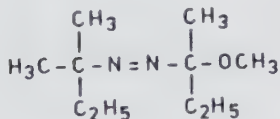
Stammlösung: 139.3 mg / 10 ml

(5.99 · 10⁻² mol/l) $\lambda = 374$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
87.55	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-7}$	0.5	0.99986	13	463
92.4	$4.96 \cdot 10^{-5}$	$8.14 \cdot 10^{-8}$	0.2	0.99991	13	233
102.05	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-7}$	0.5	0.99984	13	55
106.9	$3.60 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	13	32

$$\Delta H^\ddagger = 37.53 \pm 1.07$$

$$\Delta S^\ddagger = 24.1 \pm 2.9 \quad r = -0.99920$$



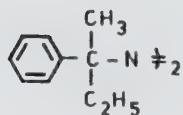
Stammlösung: 729.6 mg / 70 ml

(5.59 · 10⁻² mol/l) $\lambda = 368$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
165.5	$9.93 \cdot 10^{-5}$	$2.92 \cdot 10^{-6}$	3.4	0.99785	8	116
170.1	$1.63 \cdot 10^{-4}$	$7.33 \cdot 10^{-6}$	4.5	0.99399	9	71
174.9	$2.85 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-5}$	4.5	0.99503	7	41
180.4	$4.78 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	3.8	0.99499	9	24

$$\Delta H^\ddagger = 41.18 \pm 1.05$$

$$\Delta S^\ddagger = 16.3 \pm 2.4 \quad r = -0.99935$$



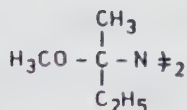
Stammlösung: 50.00 ml ($1.70 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

$\lambda = 375$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
51.4	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$2.82 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99987	10	235
58.25	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$	1.1	0.99943	11	91
62.0	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$	0.7	0.99983	9	57
70.35	$6.20 \cdot 10^{-4}$	$4.92 \cdot 10^{-6}$	0.8	0.99972	11	19

$$\Delta H^\ddagger = 28.81 \pm 0.38$$

$$\Delta S^\ddagger = 10.4 \pm 1.1 \quad r = -0.99983$$



1. Messung:

Stammlösung: 860.0 mg/50 ml ($8.51 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\lambda = 392$ nm

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
152.15	$5.42 \cdot 10^{-5}$	$2.23 \cdot 10^{-6}$	4.1	0.99495	8	213
158.65	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$4.19 \cdot 10^{-6}$	4.1	0.99750	5	113
164.25	$1.92 \cdot 10^{-4}$	$3.45 \cdot 10^{-6}$	1.8	0.99935	6	60
169.72	$3.66 \cdot 10^{-4}$	$6.26 \cdot 10^{-6}$	1.7	0.99914	8	31

$$\Delta H^\ddagger = 39.83 \pm 1.60$$

$$\Delta S^\ddagger = 14.8 \pm 3.7 \quad r = -0.99840$$

2. Messung mit unabhängig synthetisierter Verbindung:

Stammlösung: 490.4 mg/30 ml ($8.08 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
160.0	$1.57 \cdot 10^{-4}$	$2.68 \cdot 10^{-6}$	1.7	0.99855	12	74
165.0	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$4.24 \cdot 10^{-6}$	1.6	0.99873	12	44

$$\Delta H^\ddagger = 38.66$$

$$\Delta S^\ddagger = 12.6$$

3. KINETISCHE MESSUNGEN NACH DER RADIKALABFANG-METHODE

3.1. Darstellung des 2-Phenyl-bis-biphenylenallyl
(Koelsch-Radikal)3.1.1. Fluoren-9-on ⁶¹⁶⁾

0.6 mol (100 g) Fluoren wurden mit 1.15 mol (300 g) Natriumdichromat in 600 ml Eisessig / 100 ml Wasser umgesetzt. Das Rohprodukt wurde destilliert (Sdp. 127 °C/1.5 Torr) und anschließend aus Benzol/ Petrolether (1:2) umkristallisiert.

Ausbeute: 78.6 g (72 %) Lit. ⁶¹⁶⁾ 60 - 70 %

Schmp. 83 - 84 °C Lit. ⁶¹⁶⁾ 83 - 83.5 °C

3.1.2'. Biphenylen-benzylcarbinol ⁶¹⁷⁾

120 mmol Benzylmagnesiumchlorid wurden in etherischer Lösung mit 120 mmol (22.0 g) Fluoren-9-on umgesetzt. Das Rohprodukt wurde zweimal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin (1:2) umkristallisiert.

Ausbeute: 21.6 g (65 %) Lit. ⁶¹⁷⁾ 76 %

Schmp. 138 - 139 °C Lit. ⁶¹⁷⁾ 139 °C

IR (KBr): keine C=O-Bande

3.1.3. Biphenylen-phenylethen (Benzalfluoren) ⁶¹⁷⁾

79 mmol (21.6 g) Biphenylen-benzylcarbinol wurden in 70 ml heißem Eisessig mit 15 Tropfen konz. Salzsäure dehydratisiert. Das beim Abkühlen ausgefallene Benzalfluoren wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 18.0 g (89 %) Lit. ⁶¹⁷) 91 %

Schmp. 74 -75 °C Lit. ⁶¹⁷) 76 °C

IR (KBr): keine OH-Bande

3.1.4. Benzalfluorendibromid ⁵⁴²)

Zu einer Suspension von 69 mmol (17.6 g) Benzalfluoren in 20 ml Eisessig wurden 75 mmol (12 g) Brom in 15 ml Eisessig unter Eis / Kochsalz-Kühlung zugetropft. Das ausgefallene Produkt wurde mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und i.

Vak. über P₂O₅ getrocknet.

Ausbeute: 27.0 g (94 %) Lit. ⁵⁴²) 91 %

Schmp. 112 °C Lit. ⁵⁴²) 112 °C

3.1.5. α -Phenyl- β -biphenylen-vinylbromid ⁵⁴²)

Zu einer Lösung von 63 mmol (26.2 g) Benzalfluorendibromid in 60 ml Ethanol wurde eine Lösung von 6.0 g Kaliumhydroxid in 3 ml Wasser und 20 ml Ethanol zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zweimal aus je 100 ml Eisessig umkristallisiert und bei 40 °C i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet.

Ausbeute: 14.0 g (67 %) Lit. ⁵⁴²) 85 - 89 %

Schmp. 127 °C Lit. ⁵⁴²) 127 °C

3.1.6. 2-Phenyl-bis-biphenylenallyl⁶¹⁸)

3.8 mmol (1.26 g) α -Phenyl- β -biphenylen-vinylbromid, 4.2 mmol (0.69 g) Fluoren und 8.5 mmol (0.46 g) Natriummethylat wurden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und 1 h unter N₂ gerührt. Nach Zugabe von 8 ml einer 0.5 m wäßrigen Kaliumhexacyanoferrat (III)-Lösung wurde mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser und Methanol gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet.

Ausbeute: 0.79 g (50 %) Lit.⁶¹⁸) 51 %

Schmp. 228 - 229 °C (unter N₂) Lit.⁶¹⁸) 231 - 233 °C/10⁻³

UV (Ethylbenzol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 489 nm ($2.56 \cdot 10^4$) (Torr.

Lit.^{541a}) (Ethylbenzol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 490 nm ($2.63 \cdot 10^4$)

3.2. Beständigkeit des Koelsch - Radikals

0.464 mg ($1.11 \cdot 10^{-3}$ mmol) Koelsch - Radikal wurden in 25 ml Ethylbenzol gelöst. Dieses Ethylbenzol und das für die folgenden Messungen (3. 3.) verwendete wurde jeweils in einem Strom von nachgereinigtem Stickstoff über Natrium redestilliert. Mit der Lösung wurde die Abnahme der Extinktion bei 489 nm und 70 °C im Spektralphotometer PMQ III der Fa. ZEISS bestimmt. Tab.71 zeigt, daß sich die Extinktion etwa 90 min nicht änderte. Diese Beständigkeit reichte für die Kinetikmessungen völlig aus.

Tab.71: Beständigkeit des Koelsch - Radikals bei 70 °C

t (min)	E	t (min)	E
0	0.997	100	0.993
⋮	⋮	110	0.989
80	0.997	120	0.986
90	0.997	130	0.982

3.3. Durchführung der Radikalabfang-Kinetiken

Gleiche Volumina der mit Stickstoff gesättigten Stammlösungen der Azoverbindungen und des Koelsch - Radikals wurden getrennt in die beiden Kammern einer Tandem-Küvette (Schichtdicke 2×0.438 cm) ³¹⁰⁾ gegeben. Die Küvette wurde mit einem Schiffaufsatz mit Hahn versehen und von Sauerstoff befreit. Dies erfolgte durch Abkühlen der Lösungen mit Aceton/Trockeneis, Evakuieren der Küvette und Belüften mit nachge-

reinigtem Stickstoff. Der Vorgang wurde noch dreimal wiederholt. Die Küvette wurde anschließend in den wasserthermostatisierten Küvettenhalter im UV-Gerät PMQ III auf die Meßtemperatur erwärmt.

Eine offene Vergleichsküvette mit Ethylbenzol im zweiten Strahlengang diente zum Abgleich des Gerätes und zur Kontrolle der Meßtemperatur, die während des gesamten Meßvorgangs mit einem geeichten Thermometer vorgenommen wurde. Alle Messungen erfolgten bei 70.0 ± 0.1 °C.

Nachdem die Küvetten auf die Meßtemperatur erwärmt waren, wurde die Meßküvette kurz dem Halter entnommen, um die Lösungen zu mischen. Die Extinktions-Werte bei $\lambda = 489$ nm wurden in gleichmäßigen Zeitabständen abgelesen und wie bei 3.1.2. ausgewertet. Die ersten 5 min wurden nicht berücksichtigt, da durch das Mischen der Lösungen eine Abkühlung der Meßküvette eintrat.

3.4. Meßergebnisse des Radikalabfangs mit dem Koelsch-Radikal

Die Tab. 72 faßt die kinetischen Messungen mit ihren Resultaten zusammen. Jede bestand aus mindestens 10 Meßpunkten.

Tab. 72 Thermolyse der Azoverbindungen $X(CH_3)(C_2H_5)C-N=N-C(C_2H_5)(CH_3)X$ bei $70.0^\circ C$ in Ethylbenzol verfolgt durch Radikalabfang mit dem Koelsch-Radikal

X	Y	Molverhältnis	Konz.Azo ^{a)}	$k \cdot 10^4$	$\pm \cdot 10^6$
		Koelsch/Azo	mol/ $1 \cdot 10^5$	s^{-1}	s^{-1}
C_6H_5	C_6H_5	2.1	2.123	6.12	5.48
C_6H_5	CN	1.9	2.347	2.70	1.76
CH_3O	CN	2.3	1.939	1.80	2.13

a) Konzentration nach Mischen der Lösungen von Azoverbindung und Abfänger

4. Kinetische Messungen zur Viskositätsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

4.1. Reinigung der Lösungsmittel

4.1.1. n-Alkane und Paraffinöl

Die n-Alkane und das Paraffinöl der Firmen FLUKA, MERCK und ROTH wiesen eine GC-Reinheit von 99.8 % auf und wurden ohne Reinigung verwendet.

4.1.2. N,N-Dimethylformamid

Das im Handel erhältliche N,N-Dimethylformamid wurde über Calciumhydrid getrocknet und destilliert.

Sdp. 153 °C Lit. 621) 153.0 °C

4.1.3. Hexamethylphosphorsäuretriamid, Tetramethylharnstoff, Triethylenglykoldimethylether und Isoamylalkohol waren mit einer GC-Reinheit > 99.8 % im Arbeitskreis vorhanden. Die Reinigung dieser Lösungsmittel wurde ausführlich beschrieben 558, 622 , 41) .

4.2. Meßergebnisse

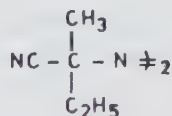
Die für jede Azoverbindung tabellarisch zusammengefaßten Meßergebnisse enthalten folgende Angaben:

C_n = C-Zahl der n-Alkane, k_1 in S^{-1} , Standardabweichung in S^{-1} und %, r = Korrelationskoeffizient, n = Zahl der Meßpunkte, Halbwertszeit (HWZ) in min.

Die für den Viskositätstest verwendeten Arrhenius-Parameter A_V und E_V der n-Alkane sind in Tab. 73 zusammengefaßt.

Tab. 73 Arrhenius-Parameter der n-Alkane ⁷⁹⁾

C_n	$A_V \cdot 10^2$ (cP)	E_V (kcal/mol)
8	1.592	2.060
10	1.294	2.486
12	1.219	2.781
14	1.146	3.046
16	1.169	3.219
18	1.169	3.387



Stammlösungen: 29.75 - 32.75 mg/3 ml

(5.15 - 5.67 · 10⁻² mol/l) $\lambda = 345 \text{ nm}$

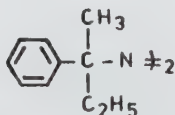
Meßtemperatur: 80.0 °C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
8	4.51 · 10 ⁻⁵	4.38 · 10 ⁻⁷	1.0	0.99962	10	256
10	4.50 · 10 ⁻⁵	6.31 · 10 ⁻⁷	1.4	0.99961	7	257
14	4.55 · 10 ⁻⁵	7.13 · 10 ⁻⁷	1.6	0.99914	10	254

In der Diplomarbeit³⁸¹⁾ wurde bei 4 Temperaturen gemessen und auf 70 °C extrapoliert:

C_n	k_1
8	$1.31 \cdot 10^{-5}$ a)
12	$2.00 \cdot 10^{-5}$
16	$2.00 \cdot 10^{-5}$

a) Der niedere Wert war auf Lösungsmittelverluste bei der Thermolyse zurückzuführen.



Die Messungen wurden bereits in der Diplomarbeit³⁸¹⁾ beschrieben. Die Bedingungen und Ergebnisse waren wie folgt:

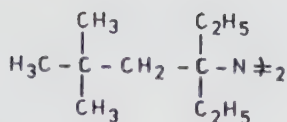
Stammlösungen: 6.69 - 7.49 mg/l ml

$(2.28 - 2.54 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l})$

$\lambda = 372 \text{ nm}$

Meßtemperatur: 3 bzw. 4 verschiedene Temperaturen zwischen 53.5 und 69.4 °C. Die Zerfallskonstanten wurden auf 60 °C extrapoliert:

C_n	k_1
8	$11.4 \cdot 10^{-5}$
12	$11.9 \cdot 10^{-5}$
16	$11.4 \cdot 10^{-5}$



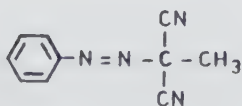
Stammlösungen: 300.0 - 300.6 mg/10 ml

(12.6 · 10⁻² mol/l)

λ = 378 nm

Meßtemperatur: 130.3 °C

C _n	k ₁	±	%	r	n	HWZ
10	1.68 · 10 ⁻⁴	4.24 · 10 ⁻⁶	2.5	0.99810	8	69
12	1.77 · 10 ⁻⁴	6.61 · 10 ⁻⁶	3.7	0.99514	9	65
14	1.64 · 10 ⁻⁴	1.36 · 10 ⁻⁶	0.8	0.99983	7	70
16	1.72 · 10 ⁻⁴	7.85 · 10 ⁻⁶	4.5	0.99379	8	67



Stammlösungen: 12.1 - 14.6 mg/10 ml (6.58 - 7.93 · 10⁻³

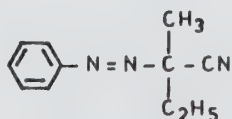
mol/l)

λ = 380 nm

1. Messung: 92.35 °C

C_n	$1/k_1$	$(\eta / A_V)^{0.5}$
8	$8.530 \cdot 10^3$	4.261
8	$7.669 \cdot 10^3$	
10	$9.819 \cdot 10^3$	5.750
12	$1.108 \cdot 10^4$	7.077
14	$1.174 \cdot 10^4$	8.527
16	$1.290 \cdot 10^4$	9.631

$$r = 0.99447$$



Stammlösungen: 58.5 – 89.1 mg/40 ml ($7.81 - 11.80 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

$$\lambda = 390 \text{ nm}$$

Meßtemperatur: 161.5 °C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
10	$8.39 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-6}$	1.8	0.99855	11	138
12	$7.66 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-6}$	2.7	0.99707	10	151
14	$6.88 \cdot 10^{-5}$	$2.26 \cdot 10^{-6}$	3.3	0.99572	10	168
16	$6.18 \cdot 10^{-5}$	$4.56 \cdot 10^{-7}$	0.7	0.99978	10	187

C_n	$1/k_1$	$(\eta / A_V)^{0.5}$
10	$1.191 \cdot 10^4$	4.217
12	$1.306 \cdot 10^4$	5.002
14	$1.453 \cdot 10^4$	5.831
16	$1.617 \cdot 10^4$	6.446

$$r = 0.99163$$

2. Messung (mit einer unabhängig synthetisierten Probe):

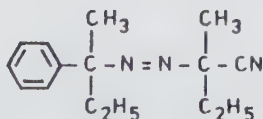
Stammlösungen: 30.6 – 36.6 mg/20 ml ($8.17 - 9.77 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

Meßtemperatur: 162.2 °C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
10	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-6}$	2.5	0.99808	7	105
12	$9.23 \cdot 10^{-5}$	$3.99 \cdot 10^{-6}$	4.3	0.99720	6	125
14	$8.14 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-6}$	1.9	0.99893	7	142
16	$7.63 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-6}$	1.5	0.99955	6	152

C_n	$1/k_1$	$(\eta / A_V)^{0.5}$
10	$9.127 \cdot 10^3$	4.210
12	$1.083 \cdot 10^4$	4.994
14	$1.228 \cdot 10^4$	5.820
16	$1.311 \cdot 10^4$	6.433

$r = 0.99559$



Stammlösungen: 15.0 – 20.6 mg/1.6 ml ($3.86 - 5.38 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

$\lambda = 360$ nm

Meßtemperatur: 63.4 °C

Solvens	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
C_8	a) $1.03 \cdot 10^{-4}$	$6.28 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99985	10	112
	b) $1.12 \cdot 10^{-4}$	$6.42 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99987	10	103
C_{12}	a) $9.89 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-6}$	1.5	0.99908	10	117
	b) $1.02 \cdot 10^{-4}$	$5.36 \cdot 10^{-7}$	0.5	0.99989	10	114
C_{16}	a) $9.49 \cdot 10^{-5}$	$3.02 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	11	123
	b) $9.16 \cdot 10^{-5}$	$3.21 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99995	10	126
DMF ^{c)}	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$9.58 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99985	11	70
HMPT ^{d)}	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$4.11 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99997	13	70
TMH ^{e)}	$1.71 \cdot 10^{-4}$	$6.28 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99993	12	67

a) Zusatz von 3 Tropfen n-Octanthiol / 1.6 ml Lösung

b) ohne Zusatz von n-Octanthiol

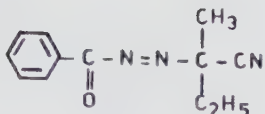
c) DMF = Dimethylformamid

d) HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid

e) TMH = Tetramethylharnstoff

C_n	$\overline{k_1}$	$\pm$
8	$1.08 \cdot 10^{-4}$	$4.86 \cdot 10^{-6}$
12	$1.00 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-6}$
16	$9.33 \cdot 10^{-5}$	$1.72 \cdot 10^{-6}$

In Isoamylalkohol und Triethylenglykoldimethylether nahm die Extinktion rasch zu und die Lösungen wurden gelbbraun.

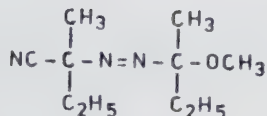


Stammlösungen: 23.7-45.5 mg/5ml

 $(1.78 - 3.40 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l})$ $\lambda = 404 \text{ nm}$ Meßtemperatur 77.9°C

1.6 ml der Lösungen wurden jeweils mit 3 Tropfen n-Octanthiol versetzt.

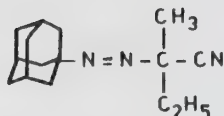
C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
8	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$6.55 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99979	12	113
10	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$6.47 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99980	12	113
14	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$2.61 \cdot 10^{-7}$	0.2	0.99997	13	110
16	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99993	13	100



Stammlösungen: 25.8-28.8 mg/1.6ml

 $(9.60 - 10.71 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l})$ $\lambda = 368 \text{ nm}$ Meßtemperatur: 53.85°C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
8	$9.82 \cdot 10^{-6}$	$3.57 \cdot 10^{-8}$	0.4	0.99993	12	1176
12	$1.02 \cdot 10^{-5}$	$2.79 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99998	8	1133
16	$7.60 \cdot 10^{-6}$	$3.46 \cdot 10^{-8}$	0.5	0.99994	9	1520
20	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$3.89 \cdot 10^{-8}$	0.4	0.99993	13	1075



Stammlösungen: 20.2–28.3 mg/1.6ml

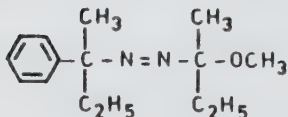
(5.16 – 7.22 · 10⁻² mol/l) $\lambda = 359 \text{ nm}$

Meßtemperatur: 106.85 °C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
10	$2.27 \cdot 10^{-5}$	$6.36 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99996	11	508
16	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$5.41 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99995	13	613
20	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$4.88 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99996	14	633
a)	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$8.02 \cdot 10^{-8}$	0.4	0.99990	14	592

a) Paraffinöl

Die Verbindung löste sich in den Kohlenwasserstoffen nur bei Erwärmen.

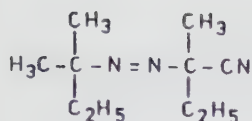


Stammlösungen: 18.5–21.2 mg/1.6ml

(4.67 – 5.33 · 10⁻² mol/l) $\lambda = 380 \text{ nm}$

Meßtemperatur: 73.1 °C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
8	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$4.25 \cdot 10^{-8}$	0.2	0.99998	17	464
10	$2.58 \cdot 10^{-5}$	$7.43 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99996	11	448
16	$2.57 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99964	20	450
20	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$7.89 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	11	464



Stammlösungen: 49.9-40.1 mg/2ml

(0.14 - 0.11 mol/l)

Meßtemperatur: 102.0 °C

 $\lambda = 358 \text{ nm}$

Die Auswertung wurde durch Thermolyseprodukte erschwert, die bei λ_{max} des Azoalkans absorbierten.

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
10	$2.85 \cdot 10^{-4}$	$8.32 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99995	14	41
	$3.35 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-6}$	0.6	0.99989	9	35
12	$3.13 \cdot 10^{-4}$	$1.54 \cdot 10^{-6}$	0.5	0.99990	10	37
	$2.95 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-6}$	0.5	0.99991	11	39
14	$3.30 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-6}$	0.3	0.99995	11	35
	$2.67 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-6}$	0.4	0.99993	10	43
16	$3.04 \cdot 10^{-4}$	$9.59 \cdot 10^{-6}$	0.3	0.99994	15	38
	$3.11 \cdot 10^{-4}$	$1.44 \cdot 10^{-6}$	0.5	0.99990	11	37
	$2.96 \cdot 10^{-4}$	$1.57 \cdot 10^{-6}$	0.5	0.99992	8	39

Mittelwerte:

C_n	$\bar{k}_1$	$\pm$
10	$3.04 \cdot 10^{-4}$	$2.47 \cdot 10^{-5}$
12	$3.04 \cdot 10^{-4}$	$9.42 \cdot 10^{-6}$
14	$3.00 \cdot 10^{-4}$	$3.22 \cdot 10^{-5}$
16	$3.02 \cdot 10^{-4}$	$6.19 \cdot 10^{-6}$

Meßtemperatur: 92.35 °C

Durch Zusatz von n-Octanthiol wurde die Bildung bei $\lambda_{\max}$ des Azoalkans absorbierender Thermolyseprodukte unterdrückt.

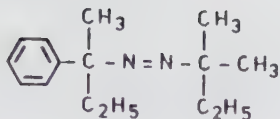
Stammlösungen:

5.0 - 2.6 mg n-Octanthiol ($1.14 - 0.59 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

31.1 - 22.2 mg Azoalkan / 3 ml ($5.73 - 4.09 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
C ₈	$6.97 \cdot 10^{-5}$	$5.32 \cdot 10^{-7}$	0.8	0.99974	11	166
C ₁₆	$6.81 \cdot 10^{-5}$	$4.54 \cdot 10^{-7}$	0.7	0.99976	13	170
DMF	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$8.19 \cdot 10^{-7}$	0.6	0.99980	15	79

In HMPT trat rasche Zunahme der Extinktion auf und die Lösungen färbten sich gelb.



Stammlösungen: 19.5 - 23.7 mg/1.6 ml ($5.24-6.37 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

$\lambda = 372$ nm

1. Messung: 92.35 °C

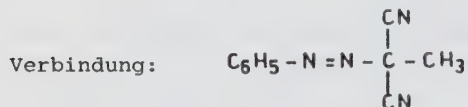
C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
8	$5.16 \cdot 10^{-5}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99988	15	224
12	$5.11 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99994	12	226
16	$4.96 \cdot 10^{-5}$	$1.44 \cdot 10^{-7}$	0.3	0.99996	12	233
20	$4.85 \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-7}$	0.4	0.99993	10	238

2. Messung: 82.7 °C

C_n	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
10	$1.49 \cdot 10^{-5}$	$3.02 \cdot 10^{-8}$	0.2	0.99997	16	776
12	$1.35 \cdot 10^{-5}$	$3.68 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99995	16	854
14	$1.50 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-8}$	0.1	0.99999	14	769
16	$1.34 \cdot 10^{-5}$	$5.93 \cdot 10^{-8}$	0.4	0.99991	11	859
20	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$4.61 \cdot 10^{-8}$	0.3	0.99992	16	827

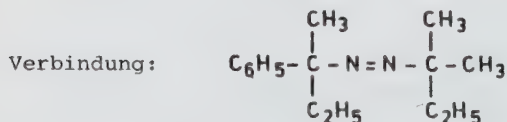
5. Kinetische Messungen zur Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die kinetischen Messungen wurden jeweils als Doppelversuche in Toluol bei 80.0 °C durchgeführt.



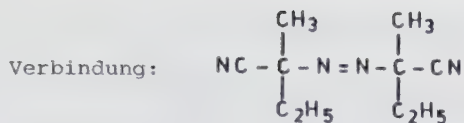
Druck (bar)	$k \times 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
1	4.61 ± 0.22
300	4.27 ± 0.28
500	3.75 ± 0.08
750	3.34 ± 0.01
1000	3.17 ± 0.07
1250	2.81 ± 0.04

Daraus folgt ein Aktivierungsvolumen $\Delta V^\ddagger = + 11.9 \pm 0.8 \text{ ml/mol}$



Druck (bar)	$k \times 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
1	1.43 ± 0.01
250	1.15 ± 0.05
500	1.02 ± 0.04
750	1.00 ± 0.02
1000	0.89 ± 0.02

$\Delta V^\ddagger = + 12.8 \pm 2.3 \text{ ml/mol}$



Druck (bar) $k \times 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$

1	6.47 ± 0.21
250	6.17 ± 0.30
500	6.20 ± 0.43
750	5.89 ± 0.32
1000	5.99 ± 0.36
1500	5.48 ± 0.34

$$\Delta v^\ddagger = + 2.9 \pm 0.5 \text{ ml/mol}$$

6. DURCHFÜHRUNG DER PRODUKTANALYSEN

6.1. Darstellung der Vergleichssubstanzen6.1.1. Isomerengemisch von 2-Phenyl-1-buten und -2-buten⁵⁰⁹

0.23 mol (34.2 g) 2-Phenyl-2-butanol (1.1.1.) wurden mit 1.7 g 85 %iger Phosphorsäure 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde über eine 1 m Drehbandkolonne fraktioniert.

Ausbeute: 21.6 g (72 %)

Sdp. 60 - 72 °C/12 Torr

Lit. ⁶²³⁾ 81 - 82 °C/20 Torr 2-Phenyl-1-buten

Lit. ⁶²⁴⁾ 81 - 82 °C/17 Torr 2-Phenyl-2-buten

Durch GC (SE 30, 15 %, 2m, 150 °C)- und NMR-Vergleich der einzelnen Fraktionen konnten den Isomeren folgende Daten zugeordnet werden:

2-Phenyl-1-buten:

GC: 3.6 min, 9 %

NMR (CCl₄): τ = 2.54 - 3.01 (m, C₆H₅), 4.79 (s, breit, CH₂), 7.52 (q, CH₂), 8.93 (t, CH₃).

2-Phenyl-2-buten:

GC: 4.0 min, 16 %; 4.8 min, 75 % (die geometrischen Isomeren).

NMR (CCl₄): τ = 2.54 - 3.01 (m, C₆H₅), 4.25 (q, CH), 8.03 (s, CH₃), 8.25 (d, CH₃). Die Signale sind durch "Long Range-Kopplungen" weiter aufgespalten.

6.1.2. Isomerengemisch von 2-Ethylacrylnitril und 2-Methylcrotonitril

6.1.2.1. aus 2-Acetoxy-2-methylbutyronitril

2-Acetoxy-2-methylbutyronitril⁵¹⁴⁾

Zu 1 mol (99 g) Butanon (1.10.5.2.) wurde 1 mol (79 g) Acetylchlorid so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur nicht über 80 °C stieg. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß wurde auf Eiswasser gegossen und zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde nacheinander mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 117.6 g (82 %) Lit. ⁵¹⁴⁾ 95 %, ⁵¹³⁾ 83 %.

Sdp. 83 - 84 °C/14 Torr Lit. ⁵¹³⁾ Sdp. 90 - 91 °C/16 Torr

IR (Film): 2250 (C≡N), 1760 cm⁻¹ (C=O)

NMR (CDCl₃): τ = 7.92 (s, CH₃), 8.12 (q, CH₂), 8.26 (s, CH₃), 8.91 (t, CH₃).

$n_D^{25} = 1.4139$ Lit. $n_D^{25} = 1.4137$

GC: SE 30, 15 %, 1 m, 160 °C, 3.1 min.

Pyrolyse von 2-Acetoxy-2-methylbutyronitril ⁵¹²⁾

0.5 mol (71.5 g) 2-Acetoxy-2-methylbutyronitril wurden unter Stickstoff bei 37 Torr zum Sieden gebracht. Die Pyrolyse erfolgte in einem auf der Destillationsblase angebrachten, mit kleinen Porzellanscherben gefüllten 30 cm langem Quarzrohr

durch äußere Heizung auf 450 - 480 °C. Die Temperatur wurde in der Rohrachse mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen. Zur Temperaturanzeige wurde ein umgezeichnetes Voltmeter verwendet. An das Pyrolyserrohr war ein Kühler in schräg absteigender Stellung angeschlossen, der in eine Kühlfalle mündete. Zwischen Apparatur und Pumpe wurde eine weitere Kühlfalle geschaltet, um Substanzverluste zu vermeiden. Im Kondensat konnte gaschromatographisch neben den erwünschten Olefinen noch Ausgangssubstanz und Butanon nachgewiesen werden. Zur Reinigung wurde mit 150 ml Ether aufgenommen und solange mit Wasser gewaschen, bis die wäßrigen Extrakte neutral reagierten. Nach Trocknen über einer Mischung aus Natriumsulfat und Kaliumcarbonat wurde über eine 50 cm Füllkörperkolonne fraktioniert. Ausbeute: 22.5 g (54 %) Lit. ⁵¹³⁾ 70 %
 Sdp. 108 - 128 °C Lit. ⁵¹³⁾ 110 - 130 °C

6.1.2.2. Dehydratisierung von Butanoncyanhydrin

a) mit Thionylchlorid

0.33 mol (32.7 g) Butanoncyanhydrin (1.10.5.2.) wurden mit 30 ml wasserfreiem Pyridin versetzt. Unter Rühren wurde bei 0 °C eine Lösung von 0.45 mol (53.6 g) frisch dest. Thionylchlorid in 30 ml wasserfreiem Pyridin^{511, 625)} zugetropft. Die bei 0 °C zähflüssige Reaktionslösung wurde ⁺ auf Eis gegossen und dreimal mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wurde mit 10 %iger Natriumhydroxid-Lösung, dreimal mit ⁺ noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, auf Eis

kalter 2 N Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen.

Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde destilliert.

Ausbeute: 19.3 g (81 %) Lit. ⁵¹¹⁾ 50 %

Sdp. 113 - 128 °C

GC (SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C): ca. 5 % Butanon 1.4 min und vermutlich chloriertes Nitril ⁵¹¹⁾ 3.3 min konnten durch erneute Destillation beseitigt werden.

Retentionszeiten und Anteile der Isomeren im Gemisch:

2.3 min, 13 %, 2-Ethylacrylnitril; 2.5 min, 66 %, Angelikasäurenitril; 3.0 min, 21 %, Tiglinsäurenitril.

Folgende Ausbeuten und Siedepunkte (nach mehrmaliger Rektifikation) wurden angegeben ⁵¹¹⁾:

113-119 °C, 18 %, 2-Ethylacrylnitril; 119 - 122 °C, 61 %.

Angelikasäurenitril; 136 - 138 °C, 21 %, Tiglinsäurenitril.

Durch GC (SE 30, 15 %, 2 m, 80 °C)- und NMR-Vergleich der einzelnen Fraktionen konnten den Isomeren folgende Daten zugeordnet werden:

2-Ethylacrylnitril:

GC: 4.2 min, 39 %

NMR (CCl_4): $\tau = 4.03 - 4.19$ (m, CH_2), 7.65 (m, CH_2), 8.83 (m, CH_3)

2-Methylcrotonitril:

GC: 5.0 min 43 % und 8.0 min 18 % (die geometrischen Isomeren).

NMR (CCl_4): $\tau = 3.34 - 3.86$ (m, CH), 7.80 - 8.18 (m, 2CH_3).

b) mit Phosphorpentoxid

Eine Mischung von 0.33 mol (32.7 g) Butanoncyanhydrin in 30 ml absol. Chloroform und 0.13 mol (19.0 g) Phosphorpentoxid⁵¹¹ wurde 45 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde direkt aus dem Reaktionskolben destilliert. Ausbeute: 10.2 g (42 %) Lit.⁵¹¹ 40 %

Sdp. 112 - 128 °C

GC (SE 30, 15 %, 2 m, 100 °C): ca. 8 % Butanon konnte durch erneute Destillation beseitigt werden.

Retentionszeiten und Anteile der Isomeren im Gemisch:

2,3 min, 16 %, 2-Ethylacrylnitril; 2,5 min, 58 %, Angelikasäurenitril;

3.0 min, 26 %, Tiglinsäurenitril. Angegebene Ausbeuten nach mehrmaliger Rektifikation: 13 % 2-Ethylacrylnitril, 62 % Angelikasäurenitril, 25 % Tiglinsäurenitril.

6.1.3. 2-Methylbutyronitril⁶²⁶)

Eine Mischung aus 1.25 mol (63 g) Natriumcyanid, 0.66 mol 2-Brombutan und 250 ml Triethylenglykol wurde langsam auf 140 °C erhitzt und bei dieser Temperatur noch 1 h gerührt. Anschließend wurde direkt aus der Reaktionsmischung destilliert, das Destillat mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und redestilliert.

Ausbeute: 18.5 g (34 %) Lit.⁵¹⁶) 28 %

Sdp. 122 - 124 °C Lit.⁵¹⁶) 124 - 126 °C

IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C≡N)

NMR (CDCl₃): τ = 7.08 - 7.71 (m, CH), 8.07 - 8.62 (m, CH₂), 8.63 und 8.75 (d, CH₃), 8.92 (t, CH₃)

$n_D^{19.5} = 1.3905$ Lit. 627) $n_D^{20} = 1.3900$ ⁶²⁸⁾, $n_D^{25} = 1.3880$

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 90 °C, 5 min.

6.1.4. 2-Methyl-2-phenylbutyronitril

2-Phenylbutyronitril

Eine Mischung von 0.11 mol (12.9 g) Phenylacetonitril, 0.10 mol (10.9 g) Ethylbromid, 1 mmol (0.23 g) Benzyltriethylammoniumchlorid und 30 ml 50%ige wäßrige Natriumhydroxid-Lösung wurden 4 h heftig bei 40 °C gerührt. Nach Zugabe von 10 mmol (1.1 g) Benzaldehyd wurde noch 1 h gerührt und anschließend mit 40 ml Wasser und 10 ml Benzol verdünnt. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure (1:5) und nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 11.6 g (80 %) Lit. 517) 78 - 84 %

Sdp. 110 - 114 °C/12 Torr Lit. 517) 102 - 104 °C/7 Torr

$n_D^{25} = 1.5064$ Lit. 517) 1.5065 - 1.5066

IR (Film): 2245 cm^{-1} (C≡N)

NMR (CCl_4): $\tau = 2.65$ (s, C_6H_5), 6.30 (t, CH), 8.05 - 8.38 (m, CH_2), 9.00 (t, CH_3).

GC-Reinheit (SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C) durch Vergleich (Retentionzeit in min): 2 % Phenylacetonitril (2.9), 93 % Phenylbutyronitril (3.9), 5 % 2-Ethyl-2-phenylbutyronitril ⁶²⁹⁾ (5.3).

2-Methyl-2-phenylbutyronitril ⁵¹⁸⁾

Eine Mischung von 50 mmol (7.2 g) 2-Phenylbutyronitril und 80 mmol (3.1 g) Natriumamid in 100 ml absol. Ether wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Kühlung (10 °C) wurden 80 mmol (11.4 g) Methyljodid in 50 ml absol. Ether zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 4.7 g (60 %) Lit. ⁵¹⁸⁾ 75 %

Sdp. 125 - 127 °C/25 Torr Lit. ⁵¹⁸⁾ 119 - 120 °C/15 Torr

IR (Film): 2225 cm⁻¹ (C≡N)

NMR (CCl₄): τ = 2.45 - 2.80 (m, C₆H₅), 7.95 - 8.34 (m, CH₂), 8.62 (s, CH₃), 8.95 (t, CH₃).

GC: SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C, 4.4 min, Reinheit ca. 94 %.

6.1.5. 2,3-Diphenylbutan ^{310, 519)}

4.0 mol (424 g) Ethylbenzol wurden mit 0.6 mol (86 g) Di-tert.-butylperoxid versetzt und 48 h auf 130 °C erhitzt.

Nach Abdampfen der niedrigsiedenden Reaktionsprodukte wurde der ölige Rückstand mit 100 ml Petrolether (30 - 50 °C) versetzt. Das anfallende Kristallisat wurde mehrmals aus

Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 14.5 g (12 %) Lit. ³¹⁰⁾ 11 %

Schmp. 124 - 125 °C Lit. ³⁶⁶⁾ 125.3 - 125.9 °C (meso)

NMR (CCl₄): τ = 2.75 (s, C₆H₅), 7.03 - 7.35 (m, CH), 8.96 (d, CH₃).

6.1.6. 1,1-Diphenylethan ⁵²⁰⁾

0.1 mol (18.0 g) 1,1-Diphenylethan ⁶³⁰⁾ in 100 ml absol.

Ethanol wurden mit 0.8 g Palladium auf Kohle bis zur berechneten Wasserstoffaufnahme hydriert (ca. 4 h). Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 15.2 g (84 %) Lit. ⁶³¹⁾ keine Angabe

Sdp. 133 - 137 °C/13 Torr Lit. ⁶³¹⁾ 135 - 138 °C/12.5 Torr

n_D^{23} = 1.5709 Lit. ⁶³²⁾ n_D^{20} = 1.5741

NMR (CCl₄): τ = 2.89 (s, 2C₆H₅), 5.96 (q, CH), 8.44 (d, CH₃)

6.1.7. 2-Methoxybutan

p-Toluolsulfonsäure-N-nitroso-N-methylamid ⁵²²⁾

0.12 mol (22.5 g) p-Toluolsulfonsäurechlorid aufgeteilt in 3 Portionen (13.4, 6.3 und 2.8 g) und 6 ml 50 %ige Natriumhydroxid-Lösung (3.5, 1.8 und 0.7 ml) wurden unter Rühren nacheinander bei 80 - 90 °C zu 0.14 mol (14 ml) Methylamin (33 %ige wäßrige Lösung) gegeben. Anschließend wurde 15 min unter Rückfluß erhitzt, der Niederschlag (Natriumchlorid) abgesaugt,

das Filtrat mit 105 ml Eisessig versetzt und eine Lösung von 0.22 mol (14.9 g) Natriumnitrit in 30 ml Wasser so zuge-
tropft, daß die Reaktionstemperatur nicht über 10 °C stieg.
Nach 15 min Rühren wurde mit 70 ml Wasser versetzt, der gel-
be Niederschlag abgesaugt, mit ca. 100 ml Wasser gewaschen
und getrocknet.

Ausbeute: 22.3 g (88 %) Lit. ⁵²²⁾ 85 - 90 %

Schmp. 55 - 58 °C Lit. ⁵²²⁾ Schmp. 55 - 60 °C

2-Methoxybutan

Zu einer Lösung von 58 mmol (3.3 g) Kaliumhydroxid in 5 ml
Wasser und 20 ml Methanol wurde bei 40 °C unter Rühren eine
Lösung von 68 mmol (14.3 g) p-Toluolsulfonsäure-N-nitroso-
N-methylamid in 70 ml Ether und anschließend solange Ether
(30 ml) zuge tropft, bis das Destillat (Diazomethan-Ether)
farblos blieb ⁶³³⁾. Das Destillat tropfte unter Rühren und
Eiskühlung zu einer Lösung von 46 mmol (3.4 g) sek.-Butyl-
alkohol und 5 mmol (1.4 g) Bortrifluorid-Etherat ⁵²¹⁾ in
100 ml Ether. Anschließend wurde noch 30 min gerührt, mit
gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die ethe-
rische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 1.7 g (42 %) Lit. ⁵²¹⁾ 40 % (tert.-Butylalkohol)

Sdp. 60 - 64 °C Lit. ⁶³⁴⁾ 60 - 62 , ⁶³⁵⁾ 61 - 63 °C

$n_D^{20} = 1.3799$ Lit. ^{634, 635)} $n_D^{25} = 1.3702$

GC : SE30, 15 %, 2 m, 100 °C, 2.5 min.

NMR (CDCl₃): $\tau = 5.28$ (s, OCH₃), 6.36 (m, CH), 8.27 - 9.31 (m,
8H mit d bei 8.87, CH₃).

6.2. Allgemeine Arbeitsweise

Lösungen der Azoalkane in 1 ml absol. Ethylbenzol wurden mindestens 10 Halbwertszeiten thermolysiert (Arbeitsweise s.3.1.2.2.) und gaschromatographisch untersucht. Verwendet wurde ein PERKIN ELMER-Fraktometer vom Typ F 20 mit FID in Verbindung mit einem Autolab-Digital-Integrator 6300. Eingespritzt wurde mit 1 µl HAMILTON-Spritzen. Um sowohl niedrig-, als auch hochsiedende Reaktionsprodukte erfassen zu können, wurde die Ofentemperatur des GC während der Messung kontinuierlich erhöht (Temperaturprogramm GC 301, Fa. PERKIN ELMER) oder Säule und Ofentemperatur variiert.

Die Thermolyseprodukte wurden aufgrund ihrer Retentionszeit bestimmt. Die Identität mit den unabhängig synthetisierten Substanzen wurde durch isotherme GC-Vergleichsaufnahmen und durch Zumischung der Vergleichssubstanzen zur Thermolyse-Lösung sichergestellt. Außerdem wurden die einzelnen Produkte durch ihr Molekulargewicht und Fragmentierungsschema im Massenspektrum identifiziert (Ausführung: Dr. H. SEIDEL, BASF AG). Die quantitative Auswertung erfolgte nach der Methode 'des inneren Standards'⁵⁴⁵⁾: Zu mindestens drei der zersetzten Proben wurden Standardsubstanzen (in der Regel n-Alkane) zugewogen und die Mittelwerte der Peak-Flächen ermittelt. Für die Auswertung wurden folgende Formeln⁵⁴⁵⁾ benutzt:

$$g_x = f_x \frac{g_{St} \cdot F_x}{F_{St}}$$

g_x = Masse der gesuchten Substanz

f_x = Flächenfaktor, bestimmt aus Eichgemischen:

$$f_x = \frac{g_x \cdot F_{St}}{g_{St} \cdot F_x}$$

g_{St} = Masse des zugewogenen Standards

F_x = Peak-Fläche der gesuchten Substanz

F_{St} = Peak-Fläche des Standards

Die übrigen Thermolyseprodukte wurden halbquantitativ, d. h. mit einem angenommenen Flächenfaktor von $f = 1.0$ bestimmt. Da diese Bestimmungen nur auf ca. $\pm 10\%$ genau sind, wurde in den Tabellen an den entsprechenden Stellen die Ausbeute nur ungefähr angegeben.

6.3. Meßergebnisse

6.3.1. Thermolyseprodukte der Phenylazoverbindungen

$R-N=N-R'$

$R=C_6H_5-$

$R'=CH_3(CN)_2C-$

Lösungsmittelrest

$R''=C_6H_5(CH_3)CH-$

Einwaage

: 50.3 mg (0.273 mmol)

Standard

: 18.8 mg $C_{16}H_{34}$

18.5 mg $C_{19}H_{40}$

Säulen:

SE 30, 15 %, 2 m, 170 °C

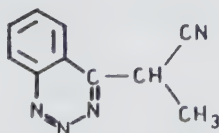
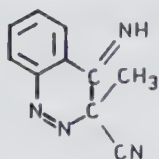
(A)

Kapillarsäule OV 17, 2 m, 80 - 245 °C, 10 °C /min (BASF) (B)

Thermolyseprodukte	Säule	f	Ausbeute	
			mg	mol/mol
R -H	A	1.10	10.65	0.50
R'-H	A	0.85	1.31	0.06
unbekannt, Basispeak	B	ca.	1.4	
m/e = 105				
m/e = 182, m/e = 184 ^{a)}	A, B		ca. 16.0	0.32
(2 Isomere)				
m/e = 182	b)	B	ca. 3.9	0.08
m/e = 262	c)	B	ca. 3.6	0.05
m/e = 288	d)	B	ca. 1.8	0.02

a) Aufgrund der gefundenen Fragmente mit $m/e = 105$, 78 und 77 und ihrer großen relativen Intensitäten können die Produkte R-R'' und R'-R'' (ca. 1:1) vermutet werden. Bruchstücke, $m/e = 152$, deuten auf Ethylbiphenyl.

Auch Produkte der Struktur



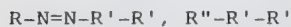
wären denkbar.

b) Basispeak $m/e = 105$, mit 1,1-Diphenylethan übereinstimmendes Massenspektrum.

c) MS: m/e (R.I.) = 262 (16), 247 (3), 168 (5), 141 (3), 140 (3), 119 (7), 118 (5), 106 (13), 105 (100), 104 (17), 103 (9), 91 (13), 79 (10), 78 (9), 77 (17), 65 (3), 63 (3), 52 (7), 51 (7), 41 (3), 40 (8).

Als Fragmente mit $m/e = 105$ kommen $C_6H_5N_2^+$ und $C_6H_5(CH_3)CH^+$ in Frage. Die Bruchstücke mit $m/e = 79$ und 78 deuten auf R'^+ und $R'(-H)^+$ hin.

Mögliche Strukturen, z. B. :

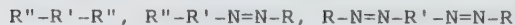


Verknüpfung in p-Stellung des Phenylringes oder an einer Nitrilgruppe in R' ist auch denkbar.

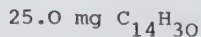
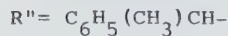
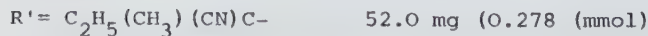
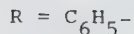
d) MS: m/e (R.I.) = 288 (≤ 1), 183 (3), 155 (4), 106 (9), 105 (100), 104 (4), 103 (5), 91 (6), 79 (7), 78 (3), 77 (7), 51 (3), 40 (7).

Fragmente mit $m/e = 105$, 79 und 78 entsprechend c); beim Fragment mit $m/e = 183$ könnte es sich um $(M-1)^+$ oder $R'-R''(-H)$ handeln.

Mögliche Strukturen, z. B. :



Ebenso wie bei c) ist auch eine andere Anordnung der Molekülteile denkbar.



SE 30, 15 %, 2 m, 110 °C (A)

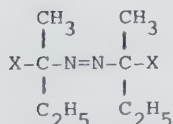
SE 30, 15 %, 2 m, 200 °C (B)

Kapillarsäule OV 17, 2 m, 80 - 245 °C, 10 °C/min (BASF) (C)

Thermolyseprodukte	Säule	f	Ausbeute	
			mg	mol/mol
R' (-H), 2 Isomere	A	0.82	0.9	0.04
R-H	A	1.10	11.1	0.51
R'-H	A	0.91	9.5	0.41
R'-R'	B	0.61	1.8	0.04
R-R', m/e = 159	C		ca. 0.9	0.04
R-R	B		Spur	
R-R'', 2 Isomere ^{a)}	B	1.75	6.48	0.40

a) entsprechend der zuvor beschriebenen Produktanalyse vermutlich Ethylbiphenyl und 1,1-Diphenylethan.

6.3.2. Thermolyseprodukte der 2,2'-symmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane

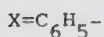


X = CN 107.3 mg (0.559 mol)

93.2 mg C₁₄H₃₀

SE 30, 15 %, 2 m, 185 °C

Thermolyseprodukte	f	Ausbeute	
		mg	mol/mol
R(-H), 2 Isomere		Spur	
R-H	0.81	6.96	0.15
R-R	1.21	77.01	0.84



25.4 mg (0.086 mmol)

7.3 mg $C_{13}H_{28}$

21.9 mg Acetophenonketazin

SE 30, 15 %, 2 m, 140 °C (A)

SE 30, 1 %, 1 m, 150 °C (B)

Thermolyseprodukte	Säule	f	Ausbeute	
			mg	mol/mol
R-H	A	0.97	1.27	0.11
R(-H), 2 Isomere	A	0.81	1.48	0.13
R-R	B	0.83	19.90	0.87



21.2 mg (0.105 mmol)

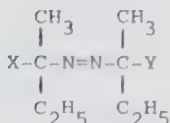
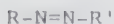
62 S, DC 200, 4 %, 2 m, 80 und 200 °C

Es wurde lediglich eine qualitative Analyse durchgeführt.

Butanon, 2-Methoxybutan und 2,3-Diphenylbutan konnten zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die Peakflächen der Produkte verhielten sich in der beschriebenen Reihenfolge wie 1.2:1:1.5.

6.3.3. Thermolyseprodukte der 2,2'-unsymmetrisch substituierten 2,2'-Azobutane



67.6 mg (0.278 mol)

3.9 mg $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$

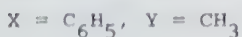
2.6 mg $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$

SE 30, 15 %, 2 m, 140 °C (A)

SE 30, 1 %, 1 m, 150 °C (B)

Kapillarsäule OV 1, 2 m, 80 - 245 °C, 10 °C/min (BASF) (C)

Thermolyseprodukte	Säule	f	Ausbeute	
			mg	mol/mol
R' (-H)	A		Spur	
R'-H	A	0.81	0.69	0.03
R-H	A	0.97	2.24	0.06
R(-H), 2 Isomere	A	0.81	6.97	0.19
R'-R'	A	1.21	1.81	0.04
m/e = 183, unbekannt (Fragment R'^+)	C		ca. 1.3	0.03
R-R', 2 Isomere	C		ca. 39.4	0.66
R-R	B	0.77	5.92	0.08



69.9 mg (0.301 mmol)

19.2 mg $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$



SE 30, 15 %, 2 m, 50 - 220 °C, 5 °C/min (A)

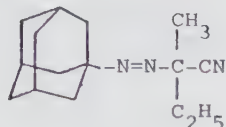
Kapillarsäule OV 1, 2 m, 80 - 245 °C, 10 °C/min (BASF) (B)

Thermolyseprodukte	Säule	f	Ausbeute	
			mg	mol/mol
R'-H	A	0.92	1.52	0.07
R'(-H), 2 Isomere	A	0.88	12.85	0.61
R-H	A	1.14	8.66	0.21
R(-H), 2 Isomere	A	1.37	2.14	0.05
m/e = 176 a)	B		ca. 3.8	0.07
Fragmente mit m/e = 133 und 71 b)	B		ca. 8.3	0.14
R''-R'', 2 Isomere	A	1.21	4.6	0.07
R-R, 2 Isomere	A,B	0.77	14.5	0.18
Basispeak m/e = 133 c)	B		ca. 12.3	0.15
Basispeak m/e = 203	B		ca. 9.8	
5 Produkte				
Basispeak m/e = 237	B		Spur	
2 Produkte				

a) vermutlich R'-R''

b) vermutlich R-R'

c) vermutlich ein Isomeres von R-R

6.3.4. Thermolyseprodukte des 2-(1-Adamantylazo)-2-cyanbutans

50.0 mg (0.204 mmol)

17.7 mg C₁₇H₃₆

R-N=N-R'

R''= C₆H₅ (CH₃)CH-

SE 30, 15 %, 1 m, 150 °C

(A)

Kapillarsäule OV 1, 2 m, 80 - 245 °C, 10 °C/min (BASFI) (B)

Thermolyseprodukte

Säule

f

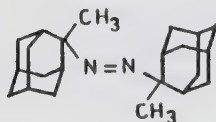
Ausbeute

			mg	mol/mol
R' (-H), 2 Isomere	A	0.78	0.8	0.05
R'-H	A	0.62	1.5	0.09
R-H	A	0.79	14.3	0.51
R'-R'	A	1.28	4.1	0.12
R-R	A	0.98	2.7	0.05
m/e = 187, 3 Isomere a)	B		ca. 4.7	0.12
R''-R''	A, B		Spur	
R-R' b)	B		ca. 5.4	0.12
R-R' b)	B		ca. 4.3	0.11
m/e = 321, 2 Isomere	B		Ca. 3.2	0.04
unbekannt				

a) vermutlich R'-R''

b) R-R', z. B.: R-N=C=C(CH₃)(C₂H₅), R-C(CH₃)(C₂H₅)(CN)

7. Anhang

1. Thermolyse des 2,2'-Dimethyl-2,2'-azoadamantans ^{536a)}

Schmp. 156 - 160 °C Lit. ^{536a)} 165 - 168 °C

UV (Benzol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 387 nm (1.19)

Lit. ^{536a)} (Benzol) 387 nm (1.15)

Stammlösung: 1.7727 g / 70 ml Ethylbenzol

($7.77 \cdot 10^{-2}$ mol/l)

Die Verbindung war nur durch Erwärmen vollständig in Ethylbenzol zu lösen.

Messung bei $\lambda = 387$ nm.

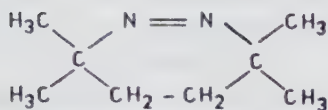
T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
167.9	$1.79 \cdot 10^{-5}$	$7.64 \cdot 10^{-8}$	0.4	0.99994	9	645
178.2	$5.67 \cdot 10^{-5}$	$9.38 \cdot 10^{-7}$	1.7	0.99959	7	204
187.1	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$4.41 \cdot 10^{-6}$	3.4	0.99822	5	90

$$\Delta H^\ddagger = 40.75 \pm 2.05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 11.4 \pm 4.5 \text{ e.u.}$$

$$r = -0.99874$$

2. Thermolyse des 3,4,5,6-Tetrahydro-3,3,6,6-tetramethylpyridazins 68, 69, 636)



Stammlösung: 108.6 mg / 120 ml Ethylbenzol

$$(6.46 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$$

$$\lambda = 380 \text{ nm}$$

T	k_1	$\pm$	%	r	n	HWZ
132.3	$6.80 \cdot 10^{-5}$	$6.84 \cdot 10^{-7}$	1.0	0.99896	9	170
139.4	$1.45 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-6}$	1.9	0.99955	11	80
150.5	$4.80 \cdot 10^{-4}$	$4.45 \cdot 10^{-6}$	0.9	0.99970	9	24
a) 160.0	$1.30 \cdot 10^{-3}$					

a) extrapoliert

$$\Delta H^\ddagger = 35.8 \pm 0.4 \text{ kcal/mol } ^{637)}$$

$$\Delta S^\ddagger = 10.2 \pm 0.9 \text{ e.u.}$$

Lit. 68, 70) $\Delta H^\ddagger = 36.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ Lösungsmittel: n-

Hexadecan

$$\Delta S^\ddagger = 12.0 \pm 0.3 \text{ e.u.}$$

$\Delta H^\ddagger = 36.7 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ Lösungsmittel:

Diphenylether

$$\Delta S^\ddagger = 11.8 \pm 1.1 \text{ e.u.}$$

8. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Übersicht: J.W. TIMBERLAKE und J.C. STOWELL, "The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups" (S. PATAI), Bd. 1, J. WILEY, New York 1975, S. 69
- 2) R. CRIGEE, Chem. Ber. 90, 414 (1957); G.L. CLOSS, L. KAPLAN und V.I. BENDALL, J. Am. Chem. Soc. 89, 3376 (1967); H. TANIDA, S. TERATAKE, Y. HATA und M. WATANABE, Tetrahedron Lett. 1969, 5341
- 3) W. ROTH, Liebigs Ann. Chem. 702, 1 (1967); J.A. BERSON und S.S. OLIN, J. Am. Chem. Soc. 91, 777 (1969); N. RIEBER, J. ALBERTS, J.A. LIPSKY und D.M. LEMAL, *ibid.* 91, 5668 (1969)
- 4) J.R. FOX und G.S. HAMMOND, J. Am. Chem. Soc. 86, 4031 (1964)
- 5) S.F. NELSEN und P.D. BARTLETT, *ibid.* 88, 137, 143 (1966)
- 6) P.S. ENGEL und P.D. BARTLETT, *ibid.* 92, 5883 (1970)
- 7) P.S. ENGEL und B.M. MONROE, Adv. Photochem. 8, 245 (1971)
- 8) S.S. COLLIER, D.H. SLATER und J.G. CALVERT, Photochem. Photobiol. 7, 737 (1967); T.F. THOMAS, C.I. SUTIN und C. STEEL, J. Am. Chem. Soc. 89, 5107 (1967)
- 9) S.G. COHEN und C.H. WANG, *ibid.* 77, 2640 (1955)
- 10) R.C. PETERSEN und S.D. ROSS, Tetrahedron Lett. 23, 18 (1960)
- 11) R. O'CONNOR, J. Org. Chem. 26, 4375 (1961); R. O'CONNOR und W. ROSENBROOK, *ibid.* 26, 5208 (1961); R. O'CONNOR und G. HENDERSON, Chem. Ind. (London) 1965, 850
- 12) S.G. COHEN und R. ZAND, J. Am. Chem. Soc. 84, 586 (1962)
- 13) H.C. YAO und P. RESNICK, *ibid.* 84, 3514 (1962); J. Org. Chem. 30, 2832 (1965)
- 14) G. J. KARABATSOS und R.A. TALLER, J. Am. Chem. Soc. 85, 3624 (1963); G.J. KARABATSOS, F. M. VANE, R.A. TALLER und N. HSI, *ibid.* 86, 3351 (1964)
- 15) A.J. BELLAMY und R.D. GUTHRIE, J. Chem. Soc. 1965, 2788, 3528; A.J. BELLAMY, R.D. GUTHRIE und G.J.F. CHITTENDEN, J. Chem. Soc. C 1966, 1989

- 16) a) B.V. IOFFE und V.STOPSKY, Tetrahedron Lett. 1968, 1333;
 b) B.V. IOFFE und L.A. KARTSOVA, *ibid.* 1973, 623
- 17) R.C. CORLEY und M.J.GIBIAN, J. Org. Chem. 37, 2910 (1972)
- 18) A.F. HEGARTY in Lit. 1, Bd. 2, S. 643
- 19) R.A. COX und E. BUNCEL in Lit. 1, Bd. 2, S. 775
- 20) H.C. RAMSPERGER, J. Am. Chem. Soc. 51, 2134 (1929)
- 21) C. RÜCHARDT, Angew. Chem. 82, 845 (1970)
- 22) C. RÜCHARDT, "Zur Chemie freier Radikale" (Festschrift: "20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie", S. 233), Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt/M. 1970
- 23) C. RÜCHARDT et al., Proc. 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem.; Spec. Lect. 4, 223 (1971)
- 24) M. PROCHAZKA, O. RYBA und D. LIM, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 2640 (1971)
- 25) O.P. STRAUZ, J.W. LOWN, und H.E. GUNNING, Compr. Chem. Kinet. 5, 566 (1972)
- 26) J. HINZ, A. OBERLINNER und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. 1973, 1975
- 27) J.W. TIMBERLAKE, M.L. HODGES und A.W. GARNER, *ibid.* 1973, 3843
- 28) T. KOENIG, "Free Radicals" (J.K. KOCHI), Bd. 1, J. WILEY, New York 1973, S. 113
- 29) C. RÜCHARDT, "Mechanismen radikalischer Reaktionen", Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen", Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975
- 30) B.K. BANDLISH, A.W. GARNER, M.L. HODGES und J.W. TIMBERLAKE, J. Am. Chem. Soc. 97, 5856 (1975)
- 31) P.S. ENGEL und D.J. BISHOP, *ibid.* 97, 6754 (1975)
- 32) W. DUISMANN, R. HERTEL, J. MEISTER und C. RÜCHARDT, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1820
- 33) J.W. TIMBERLAKE und A.W. GARNER, J. Org. Chem. 41, 1666 (1976)
- 34) M. PROCHAZKA, Collect. Czech. Chem. Commun. 41, 1557 (1976)
- 35) J.E. LEFFLER und W. BOND, J. Am. Chem. Soc. 78, 335 (1956)
- 36) D. MACKAY, U. MARX und W. WATERS, J. Chem. Soc. 1964, 4793

- 37) R.W. HOFFMAN und G. KUHN, Chem. Ber. 100, 1474 (1967)
- 38) H. van ZWET und E.C. KOOYMAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 1143 (1967); E.C. KOOYMAN, Pure Appl. Chem. 15, 81 (1967)
- 39) a) E.M. KOSOWER und P.C. HUANG, J. Am. Chem. Soc. 90, 2354, (1968);
 b) E.M. KOSOWER und P.C. HUANG, ibid 90, 2367 (1968);
 c) E.M. KOSOWER, P.C. HUANG und T. TSUJI, ibid. 91, 2325 (1969);
 d) E.M. KOSOWER, Acc. Chem. Res. 4, 193 (1971)
- 40) G. FRAENKEL und E. PECCHOLD, Tetrahedron Lett. 1969, 4821
- 41) A. SCHULZ, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1975
- 42) S. SELTZER und F.T. DUNNE, J. Am. Chem. Soc. 87, 2628(1965)
- 43) A. OBERLINNER und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. 1969, 4685
- 44) D.S. MALAMENT, Isr. J. Chem. 11, 819 (1973)
- 45) V. GOLZKE, F. GROEGER, A. OBERLINNER und C. RÜCHARDT, Nouveau J. Chim. 2, 169 (1977)
- 46) Begriff: Chemical Abstracts Service, Chem. Abstr. 56, 44 n (1962)
- 47) C. RÜCHARDT, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 251 (1966)
- 48) G.J. ABRUSCATO und T.T. TIDWELL, J. Am. Chem. Soc. 94, 672 (1972)
- 49) W. DUISMANN, und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 106, 1083 (1973)
- 50) J. BONNEKESSEL und C. RÜCHARDT, ibid. 106, 2890 (1973)
- 51) J. ERNST, C. THANKACHAN und T.T. TIDWELL, J. Org. Chem. 39, 3614(1974)
- 52) K. HERWIG, P. LORENZ und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 108, 1421 (1975)
- 53) C. STEEL und A.F. TROTMAN-DICKENSON, J. Chem. Soc. 1959, 75
- 54) W. FORST und O.K. RICE, Can. J. Chem. 41, 562 (1963);
 W. FORST, J. Chem. Phys. 44, 2349 (1966);
 D. CHANG und O.K. RICE, Int. J. Chem. Kinet. 1, 171 (1969);
 Y. PAQUIN und W. FORST, ibid. 5, 691 (1973)
- 55) a) J.K.S. WAN, L.D. HESS und J. N. PITTS, J. Am. Chem. Soc. 86, 2069 (1964);
 b) S. TOBEY und J. NIMOY, J. Phys. Chem. 70, 867 (1966);
 c) S. CHENG, J. NIMOY und S. TOBEY, ibid. 71, 3075 (1967)
- 43) S. SELTZER und S.G. MYLONAKIS, J. Am. Chem. Soc. 89, 6584(1967)

- 57) E. FAHR und H. LIND, Angew. Chem. 78, 376 (1966)
- 58) H.S. SANDHU, J. Phys. Chem. 72, 1857 (1968)
- 59) O.P. STRAUSS, R.E. BERKELEY und H.E. GUNNING, Can. J. Chem. 47, 3470 (1969)
- 60) J.L. KICE und R.S. GABRIELSEN, J. Org. Chem. 35, 1004, 1010 (1970); M. KOJIMA, N. KAMIGATA, H. MINATO und M. KOBAYASHI, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2501 (1973)
- 61) D.F. McMILLEN, D.M. GOLDEN und S.W. BENSON, J. Am. Chem. Soc. 94, 4403 (1972); H. KNOLL, K. SCHERZER und G. GEISELER, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 249, 359 (1972); S.K. VIDYARTHI, C. WILLIS und R.A. BACK, J. Phys. Chem. 80, 559 (1976)
- 62) R.J. CRAWFORD und K. TAKAGI, J. Am. Chem. Soc. 94, 7406 (1972)
- 63) K.U. INGOLD in Lit. 28, Bd. 1, S. 37
- 64) C.D. RITCHIE, J.D. SALTIEL und E.S. LEWIS, J. Am. Chem. Soc. 83, 4601 (1961); S. HÜNIG, H.R. MÜLLER und W. THIER, Angew. Chem. 77, 368 (1965)
- 65) G.S. HAMMOND, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955)
- 66) H.E. O'NEAL und S.W. BENSON in Lit. 28, Bd. 2, S. 275
- 67) P.S. ENGEL, J.L. WOOD, J.A. SWEET und J.L. MARGRAVE, J. Am. Chem. Soc. 96, 2381 (1974)
- 68) P.S. ENGEL, ibid. 98, 1973 (1976)
- 69) W. DUISMANN und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 111, 596 (1978)
- 70) P.S. ENGEL, R.A. HAYES, L. KEIFER, S. SZILAGYI und J.W. TIMBERLAKE, J. Am. Chem. Soc. 100, 1876 (1978)
- 71) C. WALLING, "Free Radicals in Solution", J. WILEY, New York 1957, S. 73
- 72) H.P. WAITS und G.S. HAMMOND, J. Am. Chem. Soc. 86, 1911 (1964)
- 73) J.P. LORAND, "Inorganic Reaction Mechanisms", (J.O. EDWARDS) Bd. 2, J. WILEY, New York 1972, S. 207
- 74) H. DÜRR und B. RUGE, Fortschr. Chem. Forsch. 66, 53 (1976)
- 75) J. FRANCK und E. RABINOWITCH, Trans. Faraday Soc. 30, 120 (1934); E. RABINOWITCH und W.C. WOOD, ibid. 32, 1381 (1936); E. RABINOWITCH, ibid. 33, 1225 (1937)

- 76) T. KOENIG und H. FISCHER in Lit. 28, Bd. 1, S. 157
- 77) a) D. BETHELL und M.R. BRINKMAN, Adv. Phys. Org. Chem. 10, 53 (1973);
 b) H.R. WARD in Lit. 28, Bd. 1, S. 239
 c) "Chemically Induced Magnetic Polarization" (A.R. LEPLEY und G.L. CLOSS), J. WILEY, New York 1973;
 d) C. RICHARD und P. GRANGER, "NMR. Basic Principles and Progress. Grundlagen und Fortschritte" (P. DIEHL, E. FLUCK und R. KOSFELD), Bd. 8, Springer Verlag, Berlin 1974;
 e) G.L. CLOSS, Adv. Magn. Reson. 7, 157 (1974);
 f) R.G. LAWLER, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectroscop. 9, 145 (1975);
 g) R. KAPTEIN, Adv. Free-Radical Chem. 5, 319 (1975);
 h) K.-G. SEIFERT, Chem. Unserer Zeit 10, 84 (1976);
 i) "Chemically Induced Magnetic Polarization" (L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. McLAUCHLAN, J.B. PEDERSEN), Proceedings of the Nato Advanced Study Institute, 17.-30. April 1977, Sogesta, Italien; D. REIDEL, Dordrecht-Holland/Boston-USA 1977
- 78) a) R.M. NOYES, J. Chem. Phys. 22, 1349 (1954);
 b) R.M. NOYES, J. Am. Chem. Soc. 77, 2042 (1955);
 c) R.M. NOYES, ibid. 78, 5486 (1956);
 d) R.M. NOYES, Prog. React. Kinet. 1, 129 (1961);
 e) R.M. NOYES, J. Phys. Chem. 65, 763 (1961)
- 79) W.A. PRYOR und K. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 92, 5403 (1970)
- 80) J.P. LORAND, ibid. 96, 2867 (1974) und zit. Lit.
- 81) T. KOENIG und J.M. OWENS, ibid. 96, 4052 (1974) und zit. Lit.
- 82) siehe aber: R.K. LYON, ibid. 86, 1907 (1964)
- 83) siehe aber: W. BRAUN, L. RAJBENBACH und F.R. EIRICH, J. Phys. Chem. 66, 1591 (1962)
- 84) S. CHANRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. 15, 1 (1943); J.A. BERKER und O. HENDERSON, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 439 (1972);
 D. CHANDLER, Acc. Chem. Res. 7, 246 (1974)
- 85) F.J. ADRIAN in Lit. 77 i, S. 77

- 86) H.R. WARD, Acc. Chem. Res. 5, 18 (1972)
- 87) R.G. LAWLER, *ibid.* 5, 25 (1972)
- 88) J. BARGON, H. FISCHER und U. JOHNSEN, Z. Naturforsch. 22a, 1551 (1967)
- 89) A.L. BUCHACHENKO und F.M. ZHIDOMIROV, Russ. Chem. Rev. 40, 801 (1971)
- 90) H.R. WARD, J. Am. Chem. Soc. 89, 5517 (1967);
H.R. WARD und R.G. LAWLER, *ibid.* 89, 5518 (1967)
- 91) a) J. BARGON und H. FISCHER, Z. Naturforsch. 22a, 1556 (1967);
b) R.G. LAWLER, J. Am. Chem. Soc. 89, 5519 (1967);
c) H. FISCHER und J. BARGON, Acc. Chem. Res. 2, 110 (1969)
- 92) z. B.: K.H. HAUSER und D. STEHLIK, Adv. Magn. Reson. 3, 79 (1968);
G. MOREAU, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 1770;
J.H. NOGGLE und R.E. SCHIRMER, "The Nuclear Overhauser Effect", Academic Press, New York 1971;
W. v. PHILIPSBORN, Angew. Chem. 83, 470 (1971)
- 93) G.L. CLOSS und L.E. CLOSS, J. Am. Chem. Soc. 91, 4549 (1969)
- 94) z. B.: P.W. ATKINS und G.T. EVANS, Adv. Chem. Phys. 35, 1 (1976)
- 95) P.W. ATKINS in Lit. 77i, S. 191 und zit. Lit.;
F.J. ADRIAN in Lit. 77i, S. 369 und zit. Lit.;
G.L. CLOSS und M.S. CZEROPSKI, Chem. Phys. Lett. 45, 115 (1977)
- 96) G.L. CLOSS, J. Am. Chem. Soc. 91, 4552 (1969)
- 97) R. KAPTEIN und L.J. OOSTERHOFF, Chem. Phys. Lett. 4, 195, 214 (1969)
- 98) R. KAPTEIN in Lit. 77i, S. 1
- 99) H. FISCHER, Z. Naturforsch. 25a, 1957 (1970); Chem. Phys. Lett. 4, 611 (1970);
siehe auch: H. FISCHER, Fortschr. Chem. Forsch. 24, 1 (1971);
H. FISCHER, Ind. Chim. Belg. 36, 1051 (1971)
- 100) S.H. GLARUM und J.H. MARSHALL, J. Chem. Phys. 52, 5555 (1970);
S.H. GLARUM in Lit. 77c, S. 1

- 101) F.J. ADRIAN, J. Chem. Phys. 53, 3374 (1970) 54, 3912 (1971)
- 102) J.E. HARRIMAN, M. TWERDOCHLIB, M.B. MILLEUR und J.O. HIRSCH-FELDER, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 57, 1558 (1967);
J.N. MURRELL und J.J.C. TEIXEIRA-DIAS, Mol.Phys. 19, 521 (1970)
- 103) G.L. CLOSS, Proc. 23rd Int. Congr. Pure Appl.Chem., Spec. Lect. 4, 55 (1971)
- 104) H.D. ROTH in Lit. 77i, S. 39 und zit. Lit.
- 105) J.P. LORAND, R.W. GRANT, P.A. SAMUEL, E.M. O'CONNELL, J. ZARO, J. PILOTTE und R.W. WALLACE, J. Org. Chem. 38, 1813 (1973)
- 106)a) R. KAPTEIN, Chem. Commun. 1971, 732;
b) R. KAPTEIN, Dissertation, Universität Leiden 1971;
c) R. KAPTEIN, J. Am. Chem. Soc. 94, 6251 (1972)
- 107)z. B.: G.L. CLOSS in Lit. 77i, S. 225 und zit. Lit.
- 108) R.G. LAWLER in Lit. 77i, S. 17
- 109) J.K. KOCHI, Adv. Free-Radical Chem. 5, 189 (1975)
- 110) G.L. CLOSS und A.D. TRIFUNAC, J. Am. Chem. Soc. 91, 4554 (1969)
- 111)a) R. KAPTEIN und J.A. den HOLLANDER, ibid. 94, 6269 (1972);
siehe auch:
b) J.A. den HOLLANDER, Chem. Phys. 10, 167 (1975);
c) J.A. den HOLLANDER und R. KAPTEIN, Chem. Phys. Lett. 41, 257 (1976);
d) A.L. BUCHACHENKO und S.A. MARKARYAN, Org. Magn. Reson. 5, 247 (1973)
- 112) siehe auch: G. WILEMSKI und M. FIXMAN, J. Chem. Phys. 58, 4009 (1973)
- 113) F.J. ADRIAN, J. Chem. Phys. 57, 5107 (1972)
- 114) J.B. PEDERSEN in Lit. 77i, S. 297 und zit. Lit.;
J.H. FREED in Lit. 77i, S. 309 und zit. Lit.;
siehe auch: G.T. EVANS, P.D. FLEMMING und R.G. LAWLER, J. Chem. Phys. 58, 2071 (1973);
J.H. FREED und J.B. PEDERSEN, Adv. Magn. Reson. 8, 1 (1976)

- 115) H.R. WARD, R.G. LAWLER und R.A. COOPER, J. Am. Chem. Soc. 94, 552 (1972)
- 116) E.M. SCHULMAN, R.D. BERTRAND, D.M. GRANT, A.R. LEPLEY und C. WALLING, *ibid.* 94, 5972 (1972);
R. KAPTEIN, *ibid.* 94, 6262 (1972)
- 117) N.A. PORTER, G.R. DUBAY und J.G. GREEN, *ibid.* 100, 920 (1978)
- 118) R. KAPTEIN in Lit. 77i, S. 257
- 119) R.G. LAWLER, in Lit. 77i, S. 275
- 120) A. HENNE und H. FISCHER, *Helv. Chim. Acta* 58, 1598 (1975);
R. BAUSCH, H. SCHUCHMANN, C. von SONNTAG, R. BENN und H. DREESKAMP, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 418
- 121) z. B.: H. IWAMURA und M. IWAMURA, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3723; J. JACOBUS, J. Chem. Soc. D 1970, 709
- 122) N.A. PORTER, L.J. MARNETT, C.H. LOCHMÜLLER, G.L. CLOSS und M. SHOBATAKI, J. Am. Chem. Soc. 94, 3664 (1972)
- 123) N.A. PORTER, J.G. GREEN und G.R. DUBAY, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3363; J.G. GREEN, G.R. DUBAY und N.A. PORTER, J. Am. Chem. Soc. 99, 1264 (1977)
- 124) siehe auch: S.R. FAHRENHOLTZ und A.M. TROZZOLO, *ibid.* 94, 282 (1972)
- 125) K.-G. SEIFERT und F. GERHART, *Tetrahedron Lett.* 1974, 829
- 126) J.F. GARST und G.S. HAMMOND, J. Org. Chem. 23, 98 (1958)
- 127) J.F. GARST und R.S. COLE, *Tetrahedron Lett.* 1963, 679
- 128) T. SUEHIRO, A. SUZUKI, Y. TSUCHIDA und J. YAMAZAKI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 3324 (1977)
- 129) K.R. KOPECKY, P.M. POPE und J.A. LOPEZ SASTRE, *Can. J. Chem.* 54, 2639 (1976)
- 130) J. BARGON und H. FISCHER, *Z. Naturforsch.* 23a, 2109 (1968);
L.F. KASUKHIN, M.P. PONOMARCHUK und V.N. KALININ, *Russ. J. Org. Chem.* 6, 2544 (1970);
E. LIPPMAN, T. PEHK und T. SALUVERE, *Ind. Chim. Belg.* 36, 1070 (1971); E. LIPPMAN, T. SALUVERE, T. PEHK und A. OLIVSON, *Org. Magn. Reson.* 5, 429 (1973)

- 131) J. HOLLAENDER und W.P. NEUMANN, Ind. Chim. Belg. 36, 1072 (1971)
- 132) S.F. NELSEN, R.B. METZLER und M. IWAMURA, J. Am. Chem. Soc. 91, 5103 (1969)
- 133) J. HOLLAENDER und W.P. NEUMANN, Angew. Chem. 82, 813 (1970)
- 134) L.F. KASUKHIN, M.P. PONOMARCHUK, und S.D. RUDENKO, Zh. Org. Khim. 10, 687 (1974); Chem. Abstr. 81, 24800j (1974)
- 135) z.B.:
- a) A. HEESING und B.-U. KAISER, Tetrahedron Lett. 1970, 2845;
 - b) A. RIEKER, Tetrahedron Lett. 1972, 2581;
 - c) N.N. BUBNOV, K.A. BILEVITCH, L.A. POLJAKOVA und O.Y. OKHLOBYSTIN, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1058;
 - d) E. LIPPMAA, T. PEHK, T. SALUVERE und M. MÄGI, Org. Magn. Reson. 5, 441 (1973)
 - e) Lit. 77c, S. 378; Lit. 77g und zit. Lit.
 - f) W.T. EVANOCHKO und P.B. SHEVLIN, J. Am. Chem. Soc. 100, 6428 (1978)
 - g) siehe auch: Lit. 39; T.G. TRAYLOR und C.E. McKENNA, ibid. 93, 2313 (1971)
 - h) siehe auch: C.G. SWAIN, J.E. SHEATS und K.G. HARBISON, J. Am. Chem. Soc. 97, 783, 796 (1975);
C.G. SWAIN, J.E. SHEATS, D.G. GORENSTEIN und K.G. HARBISON, ibid. 97, 791 (1975);
C.G. SWAIN, und R.J. ROGERS, ibid. 97, 799 (1975)
- 136)a) Lit. 93, 110;
- b) G.L. CLOSS und A.D. TRIFUNAC, J. Am. Chem. Soc. 92, 7227 (1970);
 - c) G.L. CLOSS in Lit. 77c, S. 95
- 137) siehe auch: J.A. den HOLLANDER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 403
- 138) L.B. JUMPHREY, B. HODGSON und R.E. PINCOCK, Can. J. Chem. 46, 3099 (1968)
- 139) V.R. KOCH und G.J. GLEICHER, J. Am. Chem. Soc. 93, 1657 (1971)

- 140) C.H. CHANG, R.F. PORTER und S.H. BAUER, J. Am. Chem. Soc. 92, 5313 (1970)
- 141) P.S. ENGEL, Tetrahedron Lett. 1974, 2301;
siehe auch: J. SWIGERT und K.G. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 93, 7337 (1971)
- 142) S.F. NELSEN, *ibid.* 96, 5669 (1974)
- 143) J.M. HOWELL und L.J. KIRSCHENBAUM, *ibid.* 98, 877 (1976)
- 144) R.J. DREWER in Lit. 1, Bd. 2, S. 935
- 145) R.F. HUTTON und C. STEEL, J. Am. Chem. Soc. 86, 745 (1964)
- 146) I.I. ABRAM, G.S. MILNE, B.S. SOLOMON und C. STEEL, *ibid.* 91, 1220 (1969);

siehe auch: L.D. FOGEL, A.M. RENNERT und C. STEEL, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 536; L.D. FOGEL und C. STEEL, J. Am. Chem. Soc. 98, 4859 (1976)
- 147) z.B.: a) Lit. 37, 117;
b) A. SCHULZ und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. 1977, 849
- 148) P.S. ENGEL, R.A. MELAUGH, M.A. PAGE, S. SZILAGYI und J.W. TIMBERLAKE, J. Am. Chem. Soc. 98, 1971 (1976)
- 149) T. MILL und R.S. STRINGHAM, Tetrahedron Lett. 1969, 1853
- 150) siehe auch: J.E. BENNETT, J.A. EYRE, C.P. RIMMER und R. SUMMERS, Chem. Phys. Lett. 26, 69 (1974)
- 151) z.B.: Lit. 31, 117, 122
- 152) siehe auch: Lit. 25; A. SCHULZ und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. 1976, 3883; A. SCHULZ, NGUYEN-TRAN-GIAC und C. RÜCHARDT, *ibid.* 1977, 845
- 153) N.A. PORTER, M.E. LANDIS und L.J. MARNETT, J. Am. Chem. Soc. 93, 795 (1971)
- 154) N.A. PORTER und P.M. ILOFF, jr., J. Chem. Soc. D 1971, 1575
- 155) N.A. PORTER und L.J. MARNETT, J. Am. Chem. Soc. 95, 4361 (1973)
- 156) N.A. PORTER und M.O. FUNK, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 263

- 157) K.R. KOPECKY und T. GILLAN, Can. J. Chem. 47, 2371 (1969);
Lit. 74 und zit. Lit.
- 158) Lit. 56a;
J.G. PACIFICI, G. IRICK, jr. und C.G. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 91, 5654 (1969)
- 159) R.C. COOKSON, I.D.R. STEVENS und C.T. WATTS, Chem. Commun. 1965, 259
- 160) P.S. ENGEL und C. STEEL, Acc. Chem. Res. 6, 275 (1973)
- 161) siehe auch: Lit. 59;
P. GRAY und J.C.J. THYNNE, Trans. Faraday Soc. 59, 2275 (1963); J.R. DACEY, R.F. MANN und G.O. PRITCHARD, Can. J. Chem. 43, 3215 (1965)
- 162) E.R. TALATY und J.C. FARGO, Chem. Commun. 1967, 65;
E. FISCHER, J. Am. Chem. Soc. 90, 797 (1968);
P.D.WILDES, J.G. PACIFICI, G. IRICK, jr. und D.G. WHITTEN, ibid. 93, 2004 (1971);
S. LJUNGGREN und G. WETTERMARK, Acta Chem. Scand. 25, 1599 (1971); J. GRIFFITHS, Chem. Soc. Rev. 1, 481 (1972);
S.-B. RHEE und H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc. 95, 5518 (1973);
R. ARNAUD und J. LEMAIRE, Can. J. Chem. 52, 1868 (1974);
E.V. BROWN und R. GRANNEMAN, J. Am. Chem. Soc. 97, 621 (1975); P. HABERFIELD, P.M. BLOCH und M.S. LUX, ibid. 97, 5804 (1975); siehe auch:
P. HABERFIELD, M.S. LUX und D. ROSEN, ibid. 99, 6828 (1977)
- 163) Lit. 25, 31, 143, 144, 148, 160;
a) H. RAU, Angew. Chem. 85, 248 (1973);
b) N.C. BAIRD und J.R. SWENSON, Can. J. Chem. 51, 3097 (1973);
c) G.O. PRITCHARD und F.M. SERVEDIO, Int. J. Chem. Kinet. 7, 99 (1975);
d) N. LEVI und D.S. MALAMENT, J. Chem. Soc., Perkin Trans.2, 1976, 1249
e) R.N. CAMP, I.R. EPSTEIN und C. STEEL, J. Am. Chem. Soc. 99, 2453 (1977)
- 164) Lit. 117, 122, 153, 155, 156

- 165) F.D. GREENE, M.A. BERWICK und J.C. STOWELL, J. Am. Chem. Soc. 92, 867 (1970)
- 166) siehe auch: M.T. LIU und K. TORIYAMA, Can. J. Chem. 51, 2393 (1973); J.N. DONE, J.H. KNOX, R.McEWAN und J.T. SHARP, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 532
- 167) J.E. BALDWIN, J.E. BROWN und G. HÖFLE, J. Am. Chem. Soc. 93, 788 (1971)
- 168) P. STILBS, G. AHLGREN und B. ÅKERMARK, Tetrahedron Lett. 1972, 2387
- 169) L.J. MARNETT, P. SMITH und N.A. PORTER, *ibid.* 1973, 1081
- 170) siehe auch: Lit. 28, 31, 117;
 - a) S. BRUMBY, J. Magn. Res. 10, 203 (1973);
 - b) V. MALATESTA und K.U. INGOLD, Tetrahedron Lett. 1973, 3307, 3312;
 - c) R.A. KABA, L. LUNAZZI, D. LINDSAY und K.U. INGOLD, J. Am. Chem. Soc. 97, 6762 (1975) und zit. Lit.
- 171) P.B. AYSCOUGH, B.R. BROOKS und H.E. EVANS, J. Phys. Chem. 68, 3889 (1964)
- 172) P.A. LEERMAKERS, H.J. THOMAS, L.D. WEISS und F. C. JAMES, J. Am. Chem. Soc. 88, 5075 (1966)
- 173) M.C.R. SYMONS, Nature 213, 1226 (1967)
- 174) a) J.M. McBRIDE, J. Am. Chem. Soc. 93, 6302 (1971);
 - b) A.B. JAFFE, K.J. SKINNER und J.M. McBRIDE, *ibid.* 94, 8510 (1972)
 - c) A.B. JAFFE, D.S. MALAMENT, E.P. SLISZ und J.M. McBRIDE, *ibid.* 94, 8515 (1972)
- 175) J.M. McBRIDE, Dissertation, Harvard Universität 1966
- 176) K.R. KOPECKY, T.W. MOJELSKY, T. GILLAN, J.A. BARRY und J.A. LOPEZ SASTRE, Can. J. Chem. 55, 1001 (1977)
- 177) R.A. JOHNSON und S. SELTZER, J. Am. Chem. Soc. 95, 938 (1973)
- 178) A. TSOLIS, S.G. MYLONAKIS, M.T. NIEH und S. SELTZER, *ibid.* 94, 829 (1972)
- 179) P.D. BARTLETT und J.M. McBRIDE, Pure Appl. Chem. 15, 89 (1967)

- 180) W.J. MOORE und D. HUMMEL, "Physikalische Chemie", de Gruyter, Berlin 1973, S. 1069
- 181) A.J. ROSENTHAL und C.G. OVERBERGER, J. Am. Chem.Soc. 82, 108, 117 (1960)
- 182) W.A. PRYOR und K. SMITH, *ibid.* 89, 1741 (1967)
- 183) W.F. SMITH, jr. und K.L. EDDY, Tetrahedron 26, 1255 (1970)
- 184) S. KODAMA, Bull. Chem.Soc. Jpn. 35, 658 (1962);
S. KODAMA, S. FUJITA, J. TAKEISHA und O. TOYAMA, *ibid.*, 39, 1009 (1966)
- 185) N. NODELMAN und J.C. MARTIN, J. Am. Chem. Soc. 98, 6597 (1976)
- 186) J.P. FISHER, G. MUCKE und G.V. SCHULZ, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 154 (1969)
- 187) siehe auch: Lit. 73, 76; R.C.P. CUBBON, Prog. React. Kinet. 5, 29 (1970)
- 188) T. KOENIG, J. HUNTINGTON und R. CRUTHOFF, J. Am. Chem. Soc. 92, 5413 (1970)
- 189) M. SCHULZ, G. WEST und S. OURK, J. Prakt. Chem. 317, 463 (1975)
- 190) siehe auch: M. GRUNDMEIER, Dissertation, Universität Münster 1972
- 191) T. KOENIG, J. Am. Chem. Soc. 91, 2558 (1969)
- 192) z. B.: Lit. 5;
T. KOENIG und M. DEINZER, J. Am. Chem. Soc. 90, 7014 (1968);
F.E. HERKES, J. FRIEDMAN und P.D. BARTLETT, Int. J. Chem. Kinet. 1, 193 (1969)
- 193) K. CHAKROVORTY, J.M. PEARSON und M. SZWARC, *ibid.* 1, 357 (1969)
- 194) z.B.: T. BOOTH und R.M. NOYES, J. Am. Chem. Soc. 82, 1868 (1960)
- 195) J.P. LORAND und R.W. WALLACE, *ibid.* 96, 1398, 1402 (1974)
- 196) T. KOENIG und J.M. OWENS, *ibid.* 95, 8484 (1973)
- 197) T. KOENIG und J.G. HUNTINGTON, *ibid.* 96, 592 (1974);

- T. KOENIG, J.G. HUNTINGTON und W.R. MABEY, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4417
- 198) A. NORTH, *Q. Rev. (London)* 20, 421 (1966)
- 199) z.B.: M. SZWARC und B. WASSERMAN, zit. in Lit. 73;
D.J. CARLSSON und K.U. INGOLD, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7047 (1968)
- 200) z. B.: Lit. 63, 73, 76, 183;
E.S. HUYSER, *Adv. Free-Radical Chem.* 1, 77 (1965);
R.D. BURKHARDT und R.J. WONG, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7203 (1973) und zit. Lit.
- 201) Lit. 79, 185;
P.A. CARAPELLUCCI, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1278 (1975)
- 202) W.A. PRYOR, E.H. MORKVED und H.T. BICKLEY, *J. Org. Chem.* 37, 1999 (1972)
- 203) H. SCHUH und H. FISCHER, *Int. J. Chem. Kinet.* 8, 341(1976)
- 204) Lit. 73, 76 und zit. Lit., Lit. 185
- 205) M.J. GIBIAN und R.C. CORLEY, *Chem. Rev.* 73, 441 (1973)
- 206) z. B.: C. WALLING und A.R. LEPLEY, *Int. J. Chem. Kinet.* 3, 97 (1971)
- 207) R.C. NEUMAN, jr. und E.W. ERTLEY, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1225
- 208) W.J. le NOBLE, *Prog. Phys. Org. Chem.* 5, 207 (1967)
- 209) R.C. NEUMAN, jr. und R. WOLF, *J. Org. Chem.* 40, 3147(1975)
- 210) Lit. 180, Kp. 9
- 211) E.A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.* 33, 607 (1937);
S.D. HAMANN, *Mod. Aspects Electrochem.* 9, 47 (1974)
- 212) neuere spektroskop. Untersuchungen, z. B.:
IR: P.T.T. WONG, *Inorg. Chem.* 14, 2271 (1975)
UV: S.D. HAMANN und M. LINTON, *Austr. J. Chem.* 28, 701(1975);
H.G. DRICKAMER, *Pure Appl. Chem.* 43, 379 (1975)
E_T: K. TAMURA und T. IMOTO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 369 (1975)
- 213) C. WALLING und J. PELLON, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4786 (1957)
- 214) A.E. NICHOLSON und R.G.W. NORRISH, *Discuss. Faraday Soc.* 22, 97 (1956)

- 215) ein neueres Beispiel: H. TILTSCHER und R. LOHMÜLLER, Z. Naturforsch. 31B, 277 (1976)
- 216) A.E. NICHOLSON und R.G.W. NORRISH, Discuss. Faraday Soc. 22, 104 (1956)
- 217) G. KOHNSTAM, Prog. React. Kinet. 5, 335 (1970)
- 218) z.B.: I. KLOTZ, "Chemical Thermodynamics", W.A. BENJAMIN, New York 1964
- 219) C.A. ECKERT, Annu. Rev. Phys. Chem. 23, 239 (1972)
- 220) E. WHALLEY, Adv. Phys. Org. Chem. 2, 93 (1964)
- 221) Lit. 208, 217, 219, 220
- 222) D.L. GAY und E. WHALLEY, Can. J. Chem. 48, 2021 (1970)
- 223) T. ASANO und W.J. le NOBLE, Chem. Rev. 78, 407 (1978)
- 224) Lit. 221 und zit. Lit.;
siehe auch: J. ORSZAGH, M. BARIGAND und J.J. TONDEUR, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 1685
- 225) W.C. RÖNTGEN, Ann. Physik 45, 98 (1892);
siehe auch: V. ROTHMUND, Z. Phys. Chem. 20, 168 (1896)
- 226) Zusammenfassung der früheren Untersuchungen in:
K.E. WEALE, "Chemical Reactions at High Pressures"
(E. und F.N. SPON), London 1967
- 227) R.C. NEUMAN, jr., Acc. Chem. Res. 5, 381 (1972)
- 228) zit. in Lit. 208, 217
- 229) z.B.: Lit. 217, 219, 220, 222 und zit. Lit.;
M.J. MACKINNON, A.B. LATEEF und J.B. HYNE, Can. J. Chem. 48, 2025 (1970)
- 230) s. Lit. bei Tab. 5 und 6
- 231) J.M. OWENS und T. KOENIG, J. Org. Chem. 39, 3153 (1974)
- 232) R. SCHMIDT, H.-C. STEINMETZER, H.-D. BRAUER und H. KELM, J. Am. Chem. Soc. 98, 8181 (1976)
- 233) C.-M. BACKMAN, Dissertation, Universität Uppsala (Schweden) 1976
- 234) R.C. NEUMAN, jr. und J.V. BEHAR, J. Am. Chem. Soc. 89, 8549 (1967)
- 235) R.C. NEUMAN, jr. und J.V. BEHAR, ibid. 91, 6024 (1969)

- 236) R.C. NEUMAN, jr. und J.V. BEHAR, J. Org. Chem. 36, 654, 657 (1971)
- 237) R.C. NEUMAN, jr. und R.P. PANKRATZ, J. Am. Chem. Soc. 95, 8372 (1973)
- 238) R.C. NEUMAN, jr. und J.V. BEHAR, Tetrahedron Lett. 1968, 3281
- 239) R.C. NEUMAN, jr. und R.J. BUSSEY, J. Am. Chem. Soc. 92, 2440 (1970)
- 240) A.H. EWALD, Discuss. Faraday Soc. 22, 138 (1956)
- 241) E. ISHIHARA, Y. OGO und T. IMOTO, Z. Phys. Chem. 255, 732 (1974)
- 242) M.Y. BOTNIKOV, V.M. ZHULIN, L.G. BUBNOVA und G.A. STASHINA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1977, 204; Chem. Abstr. 86, 170518t (1977)
- 243) R.C. NEUMAN, jr., G.D. LOCKYER, jr. und M.J. AMRICH, Tetrahedron Lett. 1972, 1221
- 244) berechnet in Lit. 208
- 245) berechnet in Lit. 235
- 246) C. WALLING und G. METZGER, J. Am. Chem. Soc. 81, 5365 (1959)
- 247) R.C. NEUMAN, jr. und G.D. HOLMES, ibid. 93, 4242 (1971)
- 248) R.C. NEUMAN, jr. und M.J. AMRICH, ibid. 94, 2730 (1972)
- 249) M.J. GOLDSTEIN und H.A. JUDSON, ibid. 92, 4121 (1970);
P. LORENZ, Dissertation, Universität Münster 1970;
T. KOENIG, J.A. HOOBLE und M. DEINZER, J. Am. Chem. Soc. 93, 938 (1971) und zit. Lit.
- 250) S.V. RYKOV und A.L. BUCHACHENKO, Dokl. Akad. Nauk SSSR 185, 870 (1969); Chem. Abstr. 71, 12354 x (1969)
- 251) P.D. BARTLETT und R.R. HIATT, J. Am. Chem. Soc. 80, 1398 (1958)
- 252) G.S. HAMMOND und L.M. SOFFER, ibid. 72, 4711 (1951);
J.C. BEVINGTON, J. TOOLE und L. TROSSARELLI, Trans. Faraday Soc. 54, 863 (1958);
J.C. BEVINGTON und T.D. LEWIS, ibid. 54, 1430 (1958);
H. SHINE, J. WATERS und D. HOFFMAN, J. Am. Chem. Soc. 85, 3613 (1963); G. AYREY, Chem. Rev. 63, 645 (1963)

- 253) Lit. 251;
P.D. BARTLETT und D.M. SIMONS, J. Am. Chem.Soc. 82,
1753 (1960)
- 254) J.E. LEFFLER, J. Org. Chem. 20, 1202 (1955);
J.E. LEFFLER und E. GRUNWALD, "Rates and Equilibria of
Organic Reactions", J. WILEY, New York 1964, S. 324
- 255) z.B.:
W.A. PRYOR und K. SMITH, Int. J. Chem. Kinet. 3, 387 (1971);
P.D. BOLTON und L.G. HEPLER, Q. Rev. Chem. Soc. 25, 521
(1971); O. EXNER, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 456 (1973);
S. WOLD und O. EXNER, Chem. Scr. 1973, 5;
C.D. JOHNSON, "The Hammett Equation", Cambridge University
Press, New York 1973, S. 148;
C.D. JOHNSON, Chem. Rev. 75, 755 (1975)
- 256) P.D. BARTLETT und C. RÜCHARDT, J. Am. Chem. Soc. 82,
1756 (1960); siehe auch: Lit. 21, 23, 29
- 257) Lit. 227, 239; siehe auch: Lit. 73, 76
- 258) Lit. 205, 227;
A.F.M. BARTON und R.J. SPEEDY, High Temp. High Pressures
2, 587 (1970); V.M. ZHULIN und M.G. GONIKBERG, Izv. Akad.
Nauk SSSR, Ser. Khim. 2, 331 (1972); Chem. Abstr. 77,
47642r (1972)
- 259) R.C. LAMB und J.G. PACIFICI, J. Phys. Chem. 70, 314 (1966)
- 260) z. B.: Lit. 223, 232, 233
- 261) J.D. COYLE, Chem. Soc. Rev. 3, 329 (1974);
N.J. TURRO und G. SCHUSTER, Science 187, 303 (1975);
H.E. ZIMMERMAN, ibid. 191, 523 (1976)
- 262) F. TANAKA, M. SASAKI und J. OSUGI, Nippon Kagaku Zasshi
92, 883 (1971); Chem. Abstr. 76, 24376 x (1972);
F. TANAKA, M. SASAKI und J. OSUGI, Rev. Phys. Chem. Jpn.
41, 18 (1971)
- 263) K.F. WONG und C.A. ECKERT, Trans. Faraday Soc. 66, 2313
(1970)
- 264) R.J. OUELLETTE und S.H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc. 93,
446 (1971)

- 265) A.F.M. BARTON, J. Chem. Educ. 48, 156 (1971)
- 266) A.F.M. BARTON, Chem.Rev. 75, 731 (1975) und zit. Lit.
- 267) M.R.J. DACK, J. Chem. Educ. 51, 231 (1974)
- 268) Lit. 180, Kp. 3
- 269) J.H. HILDEBRAND und R.L. SCOTT, "The Solubility of Nonelectrolytes", 3. Ausgabe, Dover Publ., New York 1964, Kp.3-5;
J.H. HILDEBRAND und R.L. SCOTT, "Regular Solutions",
Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1962
- 270) R.C. NEUMAN, jr., J. Org. Chem. 37, 495 (1972)
- 271) D.D. MACDONALD, J.B. HYNE und F.L. SWINTON, J. Am. Chem. Soc. 92, 6355 (1970)
- 272) G. ALLEN, G. GEE und G. WILSON, Polymer 1, 456 (1960)
- 273) A.P. STEFANI, J. Am. Chem. Soc. 90, 1694 (1968)
- 274) C.-M. BACKMAN, S. CLAEISSON und M. SZWARC, Trans. Faraday Soc. 66, 3061 (1970)
- 275) J.P. SNYDER und D.N. HARPP, J. Am. Chem. Soc. 98, 7821 (1976)
- 276) H.A. TAYLOR und F.P. JAHN, J. Chem. Phys. 7, 470 (1939)
- 277) G. GEISELER und J. HOFFMANN, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 57, 318 (1968)
- 278) M.J. PERONA, P.C. BEADLE und D.M. GOLDEN, Int. J. Chem. Kinet. 5, 495 (1973)
- 279) J.C. MARTIN und J.W. TIMBERLAKE, J. Am. Chem. Soc. 92, 978 (1970)
- 280) B.H. AL-SADER und R.J. CRAWFORD, Can. J. Chem. 48, 2745 (1970)
- 281) A.W. GARNER, J.W. TIMBERLAKE, P.S. ENGEL und R.A. MELAUGH, J. Am. Chem. Soc. 97, 7377 (1975)
- 282) ursprüngliche Fassung von Lit. 281
- 283) gegenüber der Originalliteratur korrigierte Werte aus Lit. 282
- 284) S.G. COHEN, S.J. GROSZOS und D.B. SPARROW, J. Am. Chem. Soc. 72, 3947 (1950)
- 285) C.G. OVERBERGER und A.V. DIGIULIO, ibid. 81, 2154 (1959)
- 286) P.S. ENGEL und D.J. BISHOP, ibid. 94, 2148 (1972)

- 287) G.L. CLOSS, zit. in Lit. 31
- 288) K. TAKASI und R.J. CRAWFORD, J. Am. Chem. Soc. 93, 5910 (1971)
- 289) S.W. BENSON und H.F. O'NEAL, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. 21, 31 (1970)
- 290) M.S. EVANS und M. POLANYI, Trans Faraday Soc. 34, 11 (1938); J.A. KERR, Chem. Rev. 66, 465 (1965)
- 291) z.B.: Lit. 28, 29, 31, 53
- 292) F.S. ENGEL, A.I. DALTON und L. SHEN, J. Org. Chem. 39, 384 (1974)
- 293) z. B.: Lit. 30, 278, 279;
 a) R.J. CRAWFORD und M. OHNO, Can. J. Chem. 52, 3134 (1974).
 b) siehe auch: F.C. MONWESSEL und J.C. WALTON, "Free Radical Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge 1974, S. 128
- 294) F.S. ENGEL, R.A. MELAUGH, M. MANSSON, J.W. TIMBERLAKE, A.W. GARNER und F.D. ROSSINI, J. Chem. Thermodyn. 8, 607 (1976)
- 295) A.C. COPE und J.E. ENGELHART, J. Am. Chem. Soc. 90, 7092 (1968)
- 296) s. auch: H. IWAMURA, Y. IMAHASHI und K. KUSHIDA, ibid. 96, 921 (1974)
- 297) J.R. SHELTON, C.K. LIANG und P. KOVACIC, ibid. 90, 354 (1968)
- 298) F. KOVACIC, R.R. FLYNN, J.F. GORMISH, A.H. KAPPELMAN und J.R. SHELTON, J. Org. Chem. 34, 3312 (1969)
- 299) J.R. SHELTON und C.K. LIANG, ibid. 38, 2301 (1973)
- 300) J.W. TIMBERLAKE und M.L. HODGES, Tetrahedron Lett. 1970, 4147
- 301) J.W. TIMBERLAKE, A.W. GARNER und M.L. HODGES, ibid. 1973, 309
- 302) C. RUCHARDT und R. FANTKE, Chem. Ber. 106, 2542 (1973)
- 303) zit. in Lit. 30
- 304) H.C. BROWN und Y. OKAMOTO, J. Am. Chem. Soc. 79, 1913 (1957); L.M. STOCK und H.C. BROWN, Adv. Phys.Org. Chem. 1, 35 (1963)

- 305) A. STREITWIESER und C. PERRIN, J. Am. Chem. Soc. 86, 4938 (1964)
- 306) R.W. TAFT, E. PRICE, J.R. FOX, I.C. LEWIS, K.K. ANDERSON und G.J. DAVIS, *ibid.* 85, 709 (1963) und *zit. Lit.*, O. EXNER, "Advances in Free Energy Relationships" (N.B. CHAPMAN und J. SHORTER), Plenum Publishing Co., London 1972, S. 1.; H.F. WIDING und L.S. LEVITT, Tetrahedron 30, 611 (1974); F.G. BORDWELL und H.E. FRIED, Tetrahedron Lett. 1977, 1121
- 307) T. YAMAMOTO und T. OTSU, Chem. Ind. (London) 1967, 787; C.G. SWAIN und E.C. LUPTON, J. Am. Chem. Soc. 90, 4328 (1968)
- 308) J.W. TIMBERLAKE und B.K. BANDLISH, Tetrahedron Lett. 1971, 1393
- 309) C.G. OVERBERGER, N. WEINSHENKER und J.-P. ANSELME, J. Am. Chem. Soc. 87, 4119 (1965)
- 310) H.-D. BECKHAUS, Dissertation, Universität Freiburg 1974
- 311) siehe auch: A. OHNO und Y. ONISHI, Tetrahedron Lett. 1969, 4405
- 312) A.V. BLACKHAM und N.L. EATOUGH, J. Am. Chem. Soc. 84, 2922 (1962)
- 313) J.B. LEVY und B.K.W. COPELAND, *ibid.* 82, 5314 (1960)
- 314) M. PROCHAZKA, O. RYBA und D. LIM, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3387 (1968)
- 315) Lit. 5, 26, 61, 278, 298, 310-312
- 316) D. LIM, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 1122 (1968) und *zit. Lit.*
- 317) Lit. 29, 51, 152
- 318) P. LORENZ, C. RÜCHARDT und E. SCHACHT, Chem. Ber. 104, 3429 (1971)
- 319) J. HINZ und C. RÜCHARDT, Liebigs Ann. Chem. 765, 94 (1972)
- 320) V.A. SPITZER und D.G. LEE, J. Org. Chem. 40, 2539 (1975)
- 321) M.R. BRITTEN-KELLY, A. GOOSEN und A. SCHEFFER, J. South African Chem. Inst. 28, 224 (1975)

- 322) H.-D. BECKHAUS, J. SCHOCH und C. RÜCHARDT, *ibid.* 109, 1369 (1976)
- 323) siehe auch:
R.A. WOLF, M.J. MIGLIORE, P.H. FUERY, P.R. GAGNIER, I. C. SABETA und R.J. TROCINO, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7967 (1978)
- 324) P.D. BARTLETT, G.N. FICKES, F.C. HAUPT und R. HELGESON, *Acc. Chem. Res.* 3, 177 (1970)
- 325) J. HINZ und C. RÜCHARDT, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3095
- 326) *Lit.* 26, 29
- 327) *Lit.* 21, 29, 44, 46
- 328) C.G. OVERBERGER, W.F. HALE, M.B. BERENBAUM und A.B. FINESTONE, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6185 (1954)
- 329) W. DUISMANN und C. RÜCHARDT, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4517
- 330) W. DUISMANN und C. RÜCHARDT, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1834
- 331) *Lit.* 29, 32-34, 50, 52, 68, 70, 281
- 332) H.C. BROWN, R.S. FLETCHER und R.B. JOHANNESSEN, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 212 (1951);
H.C. BROWN und M. BORKOWSKI, *ibid.* 74, 1894 (1952);
R. HECK und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 38, 1541 (1955);
H.C. BROWN und G. HAM, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2735 (1956);
H. TANIDA und T. TSUSHIMA, *ibid.* 92, 3397 (1970)
- 333) *Lit.* 29, 51, 319, 322, 323
- 334) J. SLUTSKY, R.C. BINGHAM, P.v.R. SCHLEYER, W.C. DICKASON und H.C. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1969 (1974)
- 335) siehe auch:
C. RÜCHARDT, H.-D. BECKHAUS, G. HELLMANN, S. WEINER und R. WINIKER, *Angew. Chem.* 89, 913 (1977)
- 336) *Lit.* 29, 319, 322, 328
- 337) C.G. OVERBERGER, H. BILETCH, A.B. FINESTONE, J. LILKER und J. HERBERT, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2078 (1953)
- 338) T.R. LYNCH, F.N. MacLACHLAN und J.L. SUSCHITZKY, *Can. J. Chem.* 51, 1378 (1973)
- 339) z.B: P.D. BARTLETT, "Nonclassical Ions", BENJAMIN, New York 1965; H.C. BROWN, *Chem. Br.* 1966, 199;
Acc. Chem. Res. 6, 377 (1973)

- 340) z.B.: W. PARKER, R.L. TRAUTER, C.I.F. WATT, L.W.K. CHANG
und P.v.R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc. 96, 7121 (1974);
G.A. OLAH, G. LIANG, P.v.R. SCHLEYER, W. PARKER und
C.I.F. WATT, *ibid.* 99, 968 (1977)
- 341) J. HINZ, Dissertation, Universität Münster 1971
- 342) zit. in Lit. 46
- 343) Lit. 21, 23, 26, 29, 44, 46
- 344) siehe auch: Lit. 314
- 345) z. B.: Lit. 29, 30, 33, 44, 46, 281
- 346) z. B.: Lit. 5, 21, 23, 29, 31, 70
- 347) Lit. 21, 23, 29, 53, 302
- 348) Lit. 29, 322;
a) H.-D. BECKHAUS und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. 1973, 1971;
b) H.-D. BECKHAUS und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 110, 878 (1977)
- 349) E.S. LEWIS und K. OGINO, J. Am. Chem. Soc. 98, 2260 (1976)
und zit. Lit.
- 350) Lit. 21, 23, 30-34, 70, 147b, 281, 329, 348
- 351) C. STEEL und K.J. LEIDLER, J. Chem. Phys. 34, 1827 (1961)
- 352) Lit. 5, 16, 24, 29-31, 50, 85, 328
- 353) Lit. 24, 29-34, 147b, 281, 314, 316, 328, 329
- 354) H.C. BROWN, Science 103, 385 (1946); H.C. BROWN und R.S.
FLETCHER, J. Am. Chem. Soc. 71, 1845 (1949)
- 355) P.D. BARTLETT und T.T. TIDWELL, *ibid.* 90, 4421 (1968);
E.N. PETERS und H.C. BROWN, *ibid.* 97, 2892 (1975)
- 356) Lit. 32, 33, 329;
E. WISTUBA, Dissertation, Universität Freiburg 1976
- 357) C. RÜCHARDT, R. HERTEL und W. DUISMANN, Chem. Ber. 111,
2179 (1978)
- 358) Lit. 29, 30, 32-34, 329
- 359) M.S. NEWMAN, "Steric Effects in Organic Chemistry", J. WI-
LEY, New York 1956, S. 206
- 360) Übersicht: A.J. DOLENKO und E. BUNCCEL in Lit. 1, Bd. 2,
S. 725
- 361) Übersicht: G. KOGA, N. KOGA und J.-P. ANSELME in Lit. 1,
Bd. 2, S. 861

- 362) S.E. SCHEPPELE, Chem. Rev. 72, 511 (1972)
- 363) M. WOLFSBERG und M.J. STERN, Pure Appl. Chem. 8, 225, 325 (1964); J. Chem. Phys. 45, 2618 (1966)
- 364) S.E. SCHEPPELE, W.H. RAPP, D.W. MILLER, D. WRIGHT und T. MARRIOTT, J. Am. Chem. Soc. 94, 539 (1972)
- 365) siehe auch: Lit. 135h;
J.H. SCHACHTSCHNEIDER und R.G. SNYDER, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963)
- 366) S. SELTZER, J. Am. Chem. Soc. 83, 2625 (1961)
- 367) S. SELTZER, *ibid.* 85, 14 (1963)
- 368) S. SELTZER und E.J. HAMILTON, jr., *ibid.* 88, 3775 (1966)
- 369) S.E. SCHEPPELE und S. SELTZER, *ibid.* 90, 358 (1968)
- 370) S.G. COHEN und C.H. WANG, *ibid.* 77, 2457 (1955)
- 371) Lit. 5, 157, 165, 183
- 372) V.J. SHRINER, jr., B.L. MURR und G. HEINEMANN, J. Am. Chem. Soc. 85, 2413 (1963); A.A. ZAVITSAS und S. SELTZER, *ibid.* 86, 3836 (1964)
- 373) J. BIGELEISEN und M. WOLFSBERG, Adv. Chem. Phys. 1, 30 (1950)
- 374) M. PAGE, H.O. PRITCHARD und A.F. TROTMAN-DICKENSON, J. Chem. Soc. 1953, 3878
- 375) B.G. GOWENLOCK, J.R. MAJER und D.R. SNELLING, Trans. Faraday Soc. 57, 670 (1961); siehe auch Lit. 171
- 376) zur Delokalisierungsenergie freier Radikale siehe auch: A.S. RODGERS, M.C.R. WU und L. KUJTU, J. Phys. Chem. 76, 918 (1972) und zit. Lit.
- 377) R.E. REBBERT und P. AUSLOOS, J. Phys. Chem. 66, 2253 (1962); 67, 1925 (1963)
- 378) E.A. HALEVI, Prog. Phys. Org. Chem. 1, 109 (1963)
- 379) z. B.: Lit. 21-23, 25, 26, 28, 50, 73, 76, 227, 299, 301
- 380) Lit. 26, 43, 79, 155, 227, und zit. Lit.
- 381) A.K. LANG, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1974
- 382) R. GRAF, HOECHST A.G., D.R.P. 870856 (31. Mai 1940); Chem. Zentralbl. 6341 (1954)
- 383)a) J.J. RITTER und P.P. MINIERI J. Am. Chem. Soc. 70, 4045 (1948);

b) J.J. RITTER und J. KALISH, *ibid.* 70, 4048 (1948)

384) Übersichten:

a) H. CHRISTOL, A. LAURENT und M. MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 2313;

b) L.I. KRIMEN und D.J. COTA, *Org. React.* 17, 213 (1969);

c) U. KRAATZ, S. LINKE, E. WEHINGER, H. WOLLWEBER, G. SIMCHEN und W. WALTER, "Methodicum Chemicum" (F. ZYMALKOWSKI), Bd. 6, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1974, S. 710

385) siehe auch: Lit. 34, 50;

M.J. TREMELLING und J.M. McBRIDE, *J. Org. Chem.* 37, 1073 (1972); F.A. DAVIS und P.A. MANCINELLI, *ibid.* 42, 398 (1977)

386) H. WENHAUS und W. TREIBS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56, 1651 (1923)

387) W. DUISMANN, Dissertation, Universität Freiburg 1974

388) H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und K. WULFF, *Chem. Ber.* 93, 226 (1960)

389) D.E. PEARSON, J.F. BAXTER und K.N. CHARTER, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 154 (1955)

390) O.S. URBANSKAYA, *Zh. Obshch. Khim.* 29, 174 (1959); *Chem. Abstr.* 53, 21661g (1959)

391) siehe auch: Lit. 34

392) Übersichten:

Lit. 1, 18;

- a) P.A.S. SMITH, "The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds", Bd. 2, W.A. BENJAMIN, New York 1966, Kp. 9;
- b) E. MÜLLER, "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 10/2, 4. Aufl. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1967, S. 5;
- c) R. OHME und A. ZUBEK, *Z. Chem.* 8, 41 (1968);
- d) S.R. SANDLER und W. KARO, "Organic Functional Group Preparations", Bd. 1, Academic Press, New York 1971, Kp. 14;
- e) E.V. BROWN, L. CAGLIOTI, G. PADUCCI, G. ROSSINI und W. SUCROW in Lit. 384c, Bd. 6, Kp. 4

393) siehe auch: S.F. NELSEN und J.M. BUSCHEK, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2392 (1974)

- 394) W. THEILACKER und E. WEGNER, Angew. Chem. 72, 129 (1960);
"Newer Methods of Preparative Organic Chemistry"
(W. Forst), Bd. 3, Academic Press, New York 1964, S. 303
- 395)a) E. SCHMITZ und D. HABISCH, Chem. Ber. 95, 680 (1962);
Angew. Chem. 74, 437 (1962);
b) E. SCHMITZ, "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", Springer
Verlag, Berlin 1967, S. 95;
c) R. OHME, E. SCHMITZ und L. STERK, J. Prakt. Chem. 37,
257 (1968)
- 396) R. OHME und H. PREUSCHHOF, Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968);
R. OHME, H. PREUSCHHOF und H.-U. HEYNE, Org. Synth. 52,
11 (1972)
- 397) O. WESTPHAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 759 (1941)
- 398) J.F. NORRIS, M. WATT und R. THOMAS, J. Am. Chem. Soc.
38, 1076 (1916)
- 399) C. WALLING, M.S. KHARASCH und F.R. MAYO, *ibid.* 61, 2693
(1939)
- 400) D. BRYCE-SMITH und K.E. HOWLETT, J. Chem. Soc. 1951, 1141
- 401) Bayer A.G., Franz. Pat. 1561947 (04. Mar. 1969);
Chem. Abstr. 72, 42964j (1970)
- 402) H. WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 3024 (1909)
- 403) J. KUHN, sr., J. Am. Chem. Soc. 38, 2720 (1916)
- 404) S.G. COHEN und C.H. WANG, *ibid.* 75, 5504 (1953)
- 405) M. WILHELM und D.Y. CURTIN, Helv. Chim. Acta 40, 2129 (1957)
- 406) D.J. CRAM und J.S. BRADSHAW, J. Am. Chem. Soc. 85, 1108
(1963)
- 407)a) J.K. STILLE, W.A. FELD und M.E. FREEBURGER, *ibid.* 94,
8485 (1972);
b) J.K. STILLE und K.N. SANNES, *ibid.* 94, 8489 (1972)
- 408) H. KAUFMANN und A. GROMBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38,
2702 (1905)
- 409) J.O. HALFORD, J. Am. Chem. Soc. 53, 105, 110 (1931)
- 410) Organikum, Organisch chemisches Grundpraktikum, 8. Aufl.,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968, S. 183

- 411) G. BÜTTNER und S. HÜNIG, Chem. Ber. 104, 1088 (1971)
- 412) C.S. SHEPPARD und L.E. KORCZYKOWSKI, Wallace and Tiernan Inc., D.O.S. 1810165 (17. Jul. 1969); Chem. Abstr. 71, 80756e (1969)
- 413) C.S. SHEPPARD und L.E. KORCZYKOWSKI, Wallace and Tiernan Inc., D.O.S. 1810164 (27. Nov. 1969); Chem. Abstr. 72, 54725v (1970)
- 414) M. SCHULZ und U. MISSOL, J. Prakt. Chem. 316, 347 (1974)
- 415) L.I. SMITH und O.H. EMERSON, Org. Synth. Coll. Vol. III, 151 (1955)
- 416) P. SCHESTAKOV, Z. Angew. Chem. 16, 1061 (1903);
siehe auch: H. GUSTAFSSON und U. RAGNARSSON, Acta Pharm. Suec. 11, 493 (1974);
Acta Chem.Scand. B29, 93 (1975)
- 417) H.E. BAUMGARTEN, P.Y.-N. CHEN, H.W. TAYLOR und D.R. HWANG, J. Org.Chem. 41, 385 (1976)
- 418) A. FAWORSKY, J. Prakt. Chem. 51, 533 (1895);
A.S. KENDE, Org. React. 11, 261 (1960)
- 419) R. OHME und H. PREUSCHHOF, J. Prakt. Chem. 312, 349 (1970)
- 420) E.S. WALLIS und J.F. LANE, Org. React. 3, 267 (1946)
- 421) Lit. 392a, S. 274 und zit. Lit.
- 422) Übersichten:
H.U. DAENIKER und J. DRUEY, Helv. Chim. Acta 40, 918 (1957);
R.F. EVANS, Pure Appl. Chem. 12, 146 (1962);
F.H.C. STEWART, Chem. Rev. 64, 129 (1964);
J. SAUER und C. JUNG, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 255, 412 (1974)
- 423) D.M. BROWN, G.H. JONES, B.E. LOOKER, C.D. McLEAN und S. MIDDLETON, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 2052
- 424) H.U. DAENIKER, Helv. Chim. Acta 50, 2008 (1967)
- 425) a) A. STRECKER, Liebigs Ann. Chem. 75, 27 (1850);
91, 349 (1854);
b) P. KURTZ in Lit. 392b, Bd. 8, 4. Aufl. 1952; S. 265
c) O. CERVINKA in Lit. 384c, S. 616

- 426) Herrn Prof. Dr. H. FRITZ, CIBA A.G., danke ich für die Beschaffung der Unterlagen
- 427) R.C. FORT, jr. und P.v.R. SCHLEYER, J. Org. Chem. 30, 789 (1965)
- 428) C.G. OVERBERGER und A.V. DIGIULIO, J. Am. Chem. Soc. 80, 6562 (1958)
- 429) R.C. NEUMAN, jr. und E.S. ALHADEFF, J. Org. Chem. 35, 3401 (1970)
- 430) F. KLAGES, G. NOBER, F. KIRCHER und M. BOCK, Liebigs Ann. Chem. 547, 1 (1941)
- 431) M.C. CHACO und N. RABJOHN, J. Org. Chem. 27, 2765 (1962)
- 432) siehe auch:
- a) A.N. KOST und I.I. GRANDBERG, Zh. Obshch. Khim. 26, 1717 (1956); Chem. Abstr. 51, 1943f (1957);
 - b) D. KOLBAH und D. KORUNCEV in Lit. 392b, Bd. 10/2 4. Aufl., 1967, S. 91
- 433) Lit. 397, 411, 414, 423, 431;
H.-H. STROH und H.-G. SCHARNOW, Chem. Ber. 98, 1588 (1965)
- 434) Lit. 390, 412, 413
- 435) Lit. 18, 392d, e, 432b;
O. BAYER in Lit. 392b, Bd. 7/1, 4. Aufl., 1954, S. 461;
H. GOLD in Lit. 392b, Bd. 7/2b, 4. Aufl., 1976, S. 1954;
E. ENDERS in Lit. 392b, Bd. 10/2, 4. Aufl., 1967, S. 410;
R.L. REEVERS, "The Chemistry of the Carbonyl Group" (S. PATAI), Interscience, London 1966, S. 600
- 436) S. GOLDSCHMIDT und B. ACKSTEINER, Chem. Ber. 91, 503 (1958)
- 437) J. ELGUERO, R. JACQUIER und C. MARZIN, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 713
- 438) J.E. DUBOIS, M. BOSSU und C. LION, Tetrahedron Lett. 1971, 829
- 439) A.C. DAY und M.C. WHITING, Org. Synth. 50, 3 (1970)
- 440) H.R. CHRISTEN, "Grundlagen der Organischen Chemie", Verlag Sauerländer-Diesterweg-Salle, Frankfurt 1970, S. 85
- 441) S. GOLDSCHMIDT und B. ACKSTEINER, Liebigs Ann. Chem. 618, 173 (1958)

- 442) H. KÄMMERER und G. SEXTRO, Monatsh. Chem. 100, 1451 (1969)
- 443) E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 236, 129 (1886)
- 444) O. NUYKEN, Dissertation, TU Berlin 1970
- 445) G.J. KARABATSOS und C.E. OSBORNE, Tetrahedron 24, 3361 (1968)
- 446) Lit. 18, S. 706, 444; E. ENDERS in Lit. 392b, Bd. 10/3, 4. Aufl., 1965, S. 477
- 447) E.V. BROWN in Lit. 384c, Bd. 6, S. 133
- 448) Lit. 392d, Bd. 2, Kp. 14
- 449) T. ZSOLNAI, Biochem. Pharmacol. 13, 285 (1964); 14, 1325 (1965)
- 450) R. KERBER und O. NUYKEN, Makromol. Chem. 164, 183 (1973)
- 451) R. KERBER, O. NUYKEN und V. PASUPATHY, ibid. 170, 155 (1973)
- 452) R. KERBER, O. NUYKEN und R. STEINHAUSEN, ibid. 175, 3225 (1974)
- 453) R. KERBER, O. NUYKEN und L. WEITHMANN, Chem. Ber. 108, 1533 (1975)
- 454) M. PROCHAZKA, P. REJMANOVA und O. RYBA, Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 2404 (1974)
- 455) Lit. 1, 34, 50, 51, 298, 319, 448
- 456) z. B.: Lit. 1, 361, 447, 448;
B.T. NEWBOLD in Lit. 1, Bd. 1, S. 541
- 457) C.G. OVERBERGER, J.-P. ANSELME und J.G. LOMBARDINO, "Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds", Ronald Press, New York 1966
- 458) a) Lit. 1; 18, S. 701;
b) E. MÜLLER in Lit. 392b, Bd. 10/2, 4. Aufl., S. 764
- 459) D.S. MALAMENT und J.M. McBRIDE, J. Am. Chem. Soc. 92, 4586 (1970)
- 460) W. DUISMANN, H.-D. BECKHAUS und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. 1974, 265
- 461) W. DUISMANN, H.-D. BECKHAUS und C. RÜCHARDT, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1348
- 462) P.L. GRIZZLE, D. W. MILLER und S. E. SCHEPPELE, J. Org. Chem. 40, 1902 (1975)

- 463) Lit. 458a, 460, 461
- 464) Lit. 444, 449, 450, 454
- 465) B.W. BROCKS, F.S. DANTON und K.J. IVIN, Trans. Faraday Soc. 61, 1437 (1965)
- 466) N. WEINER, Org. Synth. Coll. Vol. II, 279 (1943)
- 467) R. MEYER und P. BOCK, Liebigs Ann. Chem. 347, 98 (1906)
- 468) B.B. CORSON, R.W. SCOTT und C.E. VOSE, Org. Synth. Coll. Vol II, 379 (1943)
- 469) M. CONRAD und A. SCHULZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 729 (1909)
- 470) B.C. HESSE, Am. Chem. J. 18, 723 (1896)
- 471) J. DOCKX, Synthesis 1973, 441
- 472) Lit. 46, 319, 448;
D.Y. CURTIN und J.A. URSPRUNG, Liebigs Ann. Chem. 21, 1221 (1956); D.Y. CURTIN und J.L. TVETEN, J. Org. Chem. 26 1764 (1961)
- 473) G. WITTIG und W. TOCHTERMANN, Liebigs Ann. Chem. 660, 23 (1962)
- 474) T.E. STEVENS, J. Org. Chem. 26, 2531 (1961)
- 475) J.W. TIMBERLAKE und J.C. MARTIN, *ibid.* 33, 4054 (1968)
- 476) D.J. SEVERN und E.M. KOSOWER, J. Am. Chem. Soc. 91, 1710 (1969)
- 477) Lit. 457, 458b; S. 772
- 478) E. FAHRENHORST und E.C. KOOYMAN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72, 993 (1953); G.A. MORTIMER, J. Org. Chem. 30, 1632 (1965)
- 479) H. STETTER und E. SMULDERS, Chem. Ber. 104, 917 (1971)
- 480) z. B.: Lit. 316, 328, 457
- 481) C.G. OVERBERGER, M.T. O'SHAUGHNESSY und H. SHALIT, J. Am. Chem. Soc. 71, 2661 (1949)
- 482) T.R. LYNCH, F.N. Mac LACHLAN und Y.K. SIU, Can. J. Chem. 49, 1598 (1971)
- 483) Lit. 24, s. auch: Lit. 338
- 484) M. PROCHAZKA, O. RYBA und D. LIM, Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 3650 (1971)

- 485) R.E. MacLEAY und S. SHEPPARD, Wallace and Tiernan Inc.,
D.O.S. 1921878 (13. Nov. 1969); Chem. Abstr. 72, 89843j
(1970)
- 486) siehe auch: Bayer A.G., Franz. Pat. 1582440 (26. Sept.
1969); Chem. Abstr. 73, 45098 m (1970)
- 487) Lit. 34, 163d, 436, 441, 458-462, 475
- 488^x) NGUYEN-TRAN-GIAC, Dissertation, Universität Freiburg 1977
- 490) Lit. 45, 441, 442;
M.W. MOON, J. Org. Chem. 37, 383, 386, 2005 (1972)
- 491) Lit. 163d, 387, 436, 441, 442, 459-461, 475, 488, 489
- 492) MONSANTO Co., Brit. Pat. 988253 (7. Apr. 1965); Chem. Abstr.
64, 592 (1966)
- 493) Lit. 387, 460, 461, 489
- 494) Lit. 30, 45, 300
- 495) siehe auch: Lit. 489
- 496) Lit. 117, 404
- 497) M.G. ALDER und J.E. LEFFLER, J. Am. Chem. Soc. 76, 1425
(1954)
- 498) S.G. COHEN, J.E. LEFFLER und L.M. BARBATO, *ibid.* 76, 4169
(1954)
- 499) R.F. BRIDGER und G.A. RUSSELL, *ibid.* 85, 3754 (1963)
- 500) H. WIELAND, H. v. HOVE und K. BÖRNER, Liebigs Ann. Chem.
446, 31 (1926)
- 501) Lit. 18, 392;
P.J. KRUEGER in Lit. 1, Bd. 1, S. 159
- 502) A. OBERLINNER, Dissertation, Universität Münster 1970
- 503) H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92,
1629 (1959); Angew. Chem. 71, 429 (1959)
- 504) H.W. GELUK und J.L.M.A. SCHLATMANN, Tetrahedron 24, 5361
(1968); Tetrahedron Lett. 1968, 5367
- 505) Lit. 410, S. 219
- 506) Lit. 381; siehe auch:
W.J.M. van TILBORG, S.E. SCHAAFSMA, H. STEINBERG und T.J.
de BOER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 419 (1967)
- 488) E. BENZING, Liebigs Ann. Chem. 631, 1 (1966)

- 507) A. ZOBACOVA in Lit. 392b, Bd. 10/2, 4. Aufl. S. 655, 661 und zit. Lit.
- 508) L.E. KING und R. ROBINSON, J. Chem. Soc. 1941, 465
- 509) H.O. HOUSE, V. PARAGAMIAN, R.S. RO und D.J. WLUKA, J. Am. Chem. Soc. 82, 1457 (1960)
- 511) P. BRUYLANTS, L. ERNOULD und M. DEKOKER, Bull.Soc. Chim. Belg. 39, 379 (1930)
- 512) K.L. WILLIAMSON, R.T. KELLER, G.S. FONKEN, J. SZMUSZKOVIC und W.S. JOHNSON, J. Org. Chem. 27, 1612 (1962)
- 513) E.C. CHAPIN und R.F. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 76, 4179 (1954)
- 514) W.J. BAILEY, F.E. NAYLOR und J.J. HEWITT, J. Org. Chem. 22, 1076 (1957)
- 515) Lit. 425b, S. 290
- 516) R.N. LEWIS und P.V. SUSI, J. Am. Chem. Soc. 74, 840 (1952)
- 517) M. MAKOSZA und A. JONCZYK, Org. Synth. 55, 91 (1976)
- 518) J. BLONDEAU, Ann. Chim. (Paris) (10) 2, 8 (1924)
- 519) J.B. CONANT und A.H. BLATT, J. Am. Chem. Soc. 50, 551 (1928)
- 520) Lit. 410, S. 273
- 521) E. MÜLLER und W. RUNDEL, Angew. Chem. 70, 105 (1958)
- 522) T.J. de BOER und H.J. BACKER, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 943 (1963)
- 523) L.J. BELLAMY, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", J. Wiley, New York 1958, S. 263
- 524) Lit. 482; 523, S. 271;
- a) L. SPIALTER, D.H. O'BRIEN, G.L. UNTEREINER und W.A. RUSH, J. Org. Chem. 30, 3278 (1965);
- b) R.J. CRAWFORD, A. MISHRA und R.J. DUMMEL, J. Am. Chem. Soc. 88, 3959 (1966)
- 525) N.B. COLTHUP, L.H. DALY und S.E. WIBERLEY, "Introduction to Infrared and Raman-Spectroscopy", Academic Press, New York 1964, S. 287
- 526) J. DERKOSCH, "Absorptionsspektralanalysen im Ultraviolett, Sichtbaren und Infrarot Gebiet", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1967, S. 261

- 527) D.H. WILLIAMS und I. FLEMING, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971, S. 68
- 528) siehe auch: Lit. 45
- 529) siehe auch: Lit. 341;
F.R. SULLIVAN, E. LUCK und P. KOVACIC, J. Org. Chem. 39, 2967 (1974); siehe aber: Lit. 176
- 530) Lit. 25, 74, 144, 160, 163a, 476;
E.S. STERN und C.J. TIMMONS, "Electronic Absorption Spectra in Organic Chemistry" (E. ARNOLD), London 1970
L. RADOM, W.J. HEHRE und J.A. POPLE, J. Am. Chem. Soc. 93, 289 (1971); R. DITCHFIELD, J.E. DELBONE und J.A. POPLE, ibid. 94, 703 (1972);
K.N. HOUK, Y.-M. CHANG und P.S. ENGEL, ibid. 97, 1824 (1975)
- 531) M.B. ROBIN in Lit. 1, Bd. 1, S. 7
- 532) G. SNATZKE und F. SNATZKE in Lit. 1, Bd. 1, S. 129
- 533) siehe auch z. B.: Lit. 74, 163a, 316, 341, 502;
H. BOCK, G. RUDOLPH, E. BALTIN und J. KRONER, Angew. Chem. 77, 469 (1965)
- 534) siehe auch:
U.K. RASULEV und S.M. KHALIKOV, Zh. Org. Chim. 12, 479 (1976); Chem. Abstr. 85, 45674u (1976)
- 535) Lit. 341, 387, 461, 502;
S.W. TAM in Lit. 1, Bd. 1, S. 109
- 536) Massenspektren von 1-Adamantylazoverbindungen: Lit. 502;
a) V. GOLZKE, Dissertation, Universität Freiburg 1976;
b) M. QUAST und F. KEES, Chem. Ber. 110, 1780 (1977) und zit. Lit.;
c) Z. DOLEJSEK, S. HALA, V. HANUS und L. LANDA, Collect. Czech. Chem. Commun. 31, 435 (1966)
- 537) Lit. 180, S. 840
- 538) K.J. LAIDLER, "Reaktionskinetik I (Homogene Gasreaktionen)", 2. Aufl., Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1968

- 539) H. LANGHALS, Dissertation, Universität Freiburg 1974
- 540) Lit. 62, 328, 369 und zit. Lit.
- 541)a) R.C. LAMB und J.G. PACIFICI, J. Am. Chem. Soc. 86, 914 (1964);
- b) R.C. LAMB, J.G. PACIFICI, J. Org. Chem. 30, 3102 (1965);
- c) R.C. LAMB, W.E. McNEW, jr., J.R. SANDERSON und D.C. LUNNEY, ibid. 36, 174 (1971)
- 542) C.F. KOELSCH, J. Am.Chem. Soc. 54, 3384 (1932)
- 543) z. B. Lit. 348b, 349
- 544) Lit. 79, 129, 176, 189
- 545) R. KAISER, "Chromatographie in der Gasphase," Bd. 4, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1965, S. 209
- 546) Lit. 117, 122, 123, 125, 128, 129
- 547) Lit. 36, 60, 62, 169, 170b, c;
- A. JONES, E.R. MORRIS und J.C.J. THYNNE, J. Phys. Chem. 72, 2677 (1968); O.F. OLAJ, J.W. BREITENBACH und J. HOFREITER, Rec. Chem. Prog. 30, 87 (1969);
- O.P. STRAUSS, R.E. BERKELEY und H.E. GUNNING, Can. J. Chem. 47, 3470 (1972);
- R.M.FANTAZIER und J.E. HERWEH, J. Org. Chem. 38, 2560 (1973); J.C. WOZNY und C.L. BUMGARDNER, Tetrahedron Lett. 1973, 3263; G. AHLGREN, ibid. 1974, 2779
- 548) H. LUI und J. WARKENTIN, Can. J. Chem. 51, 1148 (1973)
- 549) Lit. 77a, 117, 124;
- 550) D.D. TANNER, P.W. SAMAL, T.C.-S. RUO und R. HENRIQUEZ, J. Am. Chem. Soc. 101, 1168 (1979)
- 551) z. B.: Lit. 39d, 122, 128, 135f, 153, 155
- 552) J.W. WILT in Lit. 28, Bd. 1, S. 333
- 553) O. NUYKEN persönliche Mitteilung
- 554) z. B.: Lit. 4, 5, 174
- 555) J.K. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 2, 351 (1934)
- 556) Lit. 30, 62, 275, 293a, 311, 316, siehe aber 31;
- R.M. PAGNI und C.R. WATSON, jr., J. Am. Chem. Soc. 96, 2291 (1974)

- 557) F. TRÖNDLIN, R. WERNER und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. 111, 367 (1978) und zit. Lit.
- 558) F. TRÖNDLIN und C. RÜCHARDT, ibid. 110, 2494 (1977) und zit. Lit.
- 559) D.W.K. YEUNG und J. WARKENTIN, Can. J. Chem. 54, 1345, 1349 (1976)
- 560) a) A.F. BICKEL und W.A. WATERS, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 39, 1490 (1950)
 b) D.H. GRANT und N. GRASSIE, J. Polymer Sci. 42, 587 (1960)
 c) D.D. TANNER, T.C.-S. RUO und V. BLACKBURN, Can. J. Chem. 52, 2242 (1974)
- 561) G.S. HAMMOND, C.H.S. WU, O.D. TRAPP, J. WARKENTIN und R.T. KEYS, J. Am. Chem. Soc. 82, 5394 (1960)
- 562) siehe auch: Lit. 122, 128, 153, 155, 176
- 563) siehe auch: H. WIELAND, E. POPPER und H. SEEFRIED, Chem. Ber. 55, 1816 (1922);
 D.H. HEY, J. Chem. Soc. 1934, 1966;
 S.G. COHEN und C.H. WANG, J. Am. Chem. Soc. 77, 3628 (1955);
 S. SOLOMON, C.H. WANG und S.G. COHEN, ibid. 79, 4104 (1957)
- 564) R.C. DOUGHERTY, Fortschr. Chem. Forsch. 45, 93 (1974) und zit. Lit.
- 565) C. REICHARDT, "Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1969;
 Angew. Chem. 91, 119 (1979)
- 566) Lit. 297-300, 554, 561;
 M. TALAT-ERBEN, Can. J. Chem. 37, 1165 (1959) und zit. Lit.;
 P. SMITH und A.M. ROSENBERG, J. Am. Chem. Soc. 81, 2037 (1959); G. VALIQUETTE und N.A. WEIR, J. Chem. Soc. , Chem. Commun. 1972, 1071
- 567) G.S. HAMMOND, O.D. TRAPP, R.T. KEYS und D.L. NEFF, ibid. 81, 4878 (1959)
- 568) S.A. WEINER und G.S. HAMMOND, ibid. 91, 986 (1969)
- 569) Lit. 174a, b, 179, siehe auch 176
- 570) K.J. SKINNER, R.J. BLASKIEWICZ und J.M. McBRIDE, Isr. J. Chem. 10, 457 (1972)

- 571) Lit. 554, 561, 566-568;
G.R. KROW, Angew. Chem. 83, 455 (1971)
- 572) siehe auch: Lit. 73, 205, 335
- 573) M. BALLESTER, "Free Radicals in Solution", Butterworths, London 1967, S. 123; Pure Appl. Chem. 15, 123 (1967);
H. LANKAMP, W.T. NAUTA und C. McLEAN, Tetrahedron Lett. 1968, 249; H.A. STAAB, H. BRETTSCHEIDER und H. BRUNNER, Chem. Ber. 103, 1101 (1970); H. VOLZ, W. LOTSCH und H.-W. SCHNELL, Tetrahedron 26, 5343 (1970);
siehe auch: D.E. ZABEL und W.S. TRAHANOVSKY, J. Org. Chem. 37, 2413 (1972)
- 574) J.M. McBRIDE, Tetrahedron 30, 2009 (1974)
- 575) T.R. LYNCH und F.N. MacLACHLAN, Can. J. Chem. 50, 2143 (1972)
- 576) z. B.: zit. in Lit. 21
- 577) siehe auch: Lit. 176
- 578) z. B.: Lit. 5, 72, 73, 129, 157, 165, 176, 205, 368, 429, 568;
R.A. SHELDON und J.K. KOCHI, J. Am. Chem. Soc. 92, 4395 (1970)
- 579) siehe auch: L. DULOG und P. KLEIN, Chem. Ber. 104, 895 (1971)
- 580) z. B.: Lit. 189, 310;
C. RÜCHARDT und H. BÖCK, Chem. Ber. 104, 577 (1971)
- 581) Lit. 5, 25, 69, 70, 152, 273, 316
- 582) Lit. 21, 23, 29, 319
- 583) Lit. 29, 51, 319, 337
- 584) C. RÜCHARDT und I. MAYER-RÜTHARDT, Chem. Ber. 104, 593 (1971)
- 585) P.D. BARTLETT und L.B. GORTLER, J. Am. Chem. Soc. 85, 1864 (1963)
- 586) siehe z. B.: Lit. 5, 176, 205, 550
- 587) J.P. van HOOK und A.V. TOBOLSKY, J. Am. Chem. Soc. 80, 779 (1958)
- 588) C.E.H. BAWN und S.F. MELLISH, Trans. Faraday Soc. 47, 1216 (1951)
- 589) z. B. Lit. 497, 498;

- R.C. PETERSEN, J.H. MARKGRAF und S.D. ROSS, J. Am. Chem. Soc. 83, 3819 (1961);
- C. WALLING und D. BRISTOL, J. Org. Chem. 36, 733 (1971)
- 590) U. SCHMIDT, K. KABITZKE und K. MARKAU, Monatsh. Chem. 97, 1000 (1966); K.H. LEE, Tetrahedron 24, 4793 (1968)
- 591) H. LANGHALS und H. FISCHER, Chem. Ber. 111, 543 (1978)
- 592) Lit. 410, S. 489
- 593) R. MECKE und H. SPIESEKE, Chem. Ber. 88, 1997 (1955)
- 594) R. JACQUIER und H. CHRISTOL, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 596 600
- 595) F.D. GREENE, J.C. STOWELL und W.R. BERGMARK, J. Org. Chem. 34, 2254 (1969)
- 596) W. HAAF, Chem. Ber. 96, 3359 (1963)
- 597) R.C. FORT, jr. und P.v.R. SCHLEYER, Chem. Rev. 64, 277 (1964)
- 598) A.F. GRAEFE, Aerojet-General Corp., US-Pat. 2962532 (29. Nov. 1960); Chem. Abstr. 55, 9281c (1961)
- 599) J.G. TRAYNHAM und M.A. BATTISTE, J. Org. Chem. 22, 1551 (1957)
- 600) E. HÖFT und H. SCHULTZE, Z. Chem. 7, 137 (1967)
- 601) A. MICHAEL und H. LEUPOLD, Liebigs Ann. Chem. 379, 263 (1911)
- 602) H.C. BROWN und I. MORITANI, J. Am. Chem. Soc. 76, 455 (1954)
- 603) Lit. 410, S. 620
- 604) Lit. 439, 425b, S. 252; Anorganikum, Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, S. 678; siehe auch: E. NACHBAUR und G. LEISEDER, Monatsh. Chem. 102, 1718 (1971)
- 605) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960, S. 457
- 606) siehe auch: Lit. 428, 429
- 607) Lit. 410, S. 302
- 608) L.A. PINCK, J. Am. Chem. Soc. 55, 1711 (1933)
- 609) Lit. 410, S. 849
- 610) Lit. 410, S. 609
- 611) Lit. 14a, 406;
- s. auch: W. MEISTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3443 (1907)

- 612) E. BENZING, *Chimia* 13, 89 (1959)
- 613) Lit. 410, 14. Aufl., 1975, S. 495
- 614) Lit. 410, S. 432
- 615) *Chemiker-Kalender* (H.U. v. VOGEL), 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1974
- 616) E.H. HUNTRESS, E.B. HERSHBERG und I.S. CLIFF, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2720 (1931)
- 617) F. ULLMANN und R. v. WURSTEMBERGER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38, 4105 (1905)
- 618) R. KUHN und F.A. NEUGEBAUER, *Monatsh. Chem.* 95, 2 (1964)
- 619) *International Systems of Units*, *Aust. J. Chem.* 30, (1977), Prolog
- 620) s. auch Lit. 223
- 621) Lit. 410, S. 623
- 622) K. HEUCK, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1977
- 623) J.D.A. JOHNSON und G.A.R. KON, *J. Chem. Soc.* 1926, 2755
- 624) A. KLAGES, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35, 3508 (1902)
- 625) C. BIGLINO, *Farmaco, Ed. Sci.* 17, 377 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 5684 (1962)
- 626) Lit. 410, S. 202
- 627) L. FRIEDMAN und H. SHECHTER, *J. Org. Chem.* 25, 877 (1960)
- 628) J. KENYON und W.A. ROSS, *J. Chem. Soc.* 1951, 3407
- 629) H.-D. BECKHAUS, unveröffentlichte Ergebnisse
- 630) F. TRÖNDLIN, Dissertation, Universität Freiburg 1978
- 631) W.G. BROWN, C.J. MIGHTON und M. SENKUS, *J. Org. Chem.* 3, 62 (1938)
- 632) C.H. HERR, F.C. WHITMORE und R.W. SCHIESSLER, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2061 (1945)
- 633) T.J. de BOER und H.J. BACKER, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 250, Anm. 6 (1963)
- 634) E. DOERING und R.W. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2997 (1952)
- 635) K.B. WIBERG, *ibid.* 74, 3891 (1952)
- 636) W. DUISMANN und C. RÜCHARDT, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3883
- 637) diese Werte wurden bereits veröffentlicht in Lit. 69, 636

Lebenslauf

Name : Alfred Karl Lang

Geburtsdatum : 13.01.1948

Geburtsort : Hornberg/Ortenaukreis

Eltern : Alfred Lang, Werkzeugmachermeister i. R.
Maria Lang, geb. Herrmann

Schulen : 1954 - 1958: Volksschule Hornberg
1958 - 1966: Gymnasium Hausach
Abschluß Abitur

Wehrdienst : Jan. 1967 - Apr. 1968

Studium/Beruf : Universität Freiburg, SS 1968 - SS 1974, Chemie
Juni 1970 : Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Aug. 1973 : Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juli 1974 : Diplomarbeit
Aug. 1974 - Febr. 1976 wissenschaftl. Hilfs-
kraft im Org.-chem. Grundpraktikum für Chemi-
ker und im Fortgeschrittenen-Praktikum für
Lehramtsstudenten. Febr. 1976 - Okt. 1978
wissenschaftl. Angestellter im Org.-chem.
Fortgeschrittenen-Praktikum

Familienstand : Ledig

